

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DISEÑO, SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE CATALIZADORES NO
CONVENCIONALES PARA LA TRANSFORMACIÓN DE
MOLÉCULAS DE BIOMASA EN PRODUCTOS DE
BIORREFINERIAS**

Por:

M.C. Diego Alexander González Casamachin

Como requisito parcial para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Dr. Javier Rivera de la Rosa

Asesor de tesis

Junio, 2021

DISEÑO, SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE CATALIZADORES NO CONVENCIONALES PARA LA TRANSFORMACIÓN DE MOLÉCULAS DE BIOMASA EN PRODUCTOS DE BIORREFINERIAS

Aprobación de la tesis:

Dr. Javier Rivera de la Rosa
Asesor de tesis

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz

Dr. David de Haro del Rio

Dr. Iván Alonso Santos López

Dra. María Elena Cantú
Jefe de la División de Estudios de Posgrado

DEDICATORIA

A Dios,

Por brindarme la vida y bendecirme cada día.

A mi madre Herminía,

Por sus consejos, amor, cariño, apoyo incondicional, y por enseñarme que de la mano de Dios todo es posible.

A mi padre Néstor,

Por enseñarme a traspasar las barreras de lo inalcanzable mediante esfuerzo, perseverancia y dedicación.

A mi hermana Martha,

Por su amor, cariño, apoyo incondicional y brindarme la oportunidad de ser tío.

A mi futura esposa Johanna,

Por compartir su amor, cariño, consejos, motivación y apoyo incondicional durante estos maravillosos años de crecimiento y aprendizaje.

A la familia González,

Por transmitirme todo su cariño, apoyo, alegría e ilusiones.

A mis suegros,

Por su apoyo incondicional, cariño y consejos.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** y a la **Facultad de Ciencias Químicas**, por abrirme las puertas a su prestigiosa casa de estudios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), por la beca otorgada para la realización satisfactoria de mi estudios de doctorado con el proyecto # 2-084347-PST-16/159.

Al **Dr. Javier Rivera**, por sus enseñanzas y sobre todo por creer en mí.

A mi comité tutorial, **Dr. Carlos Lucio**, **Dr. David de Haro** y el **Dr. Iván Santos** por sus valiosas sugerencias y guía en el desarrollo del presente trabajo.

Al **Dr. Carlos García** por su constante apoyo y consejos durante mi estancia virtual en Clemson University.

A mis apreciados amigos y compañeros de laboratorio: **Jose Toro**, **Nathalia Ramírez**, **Edwin Polo**, **Aldo Vázquez** y **Bárbara Lino**, por el apoyo brindado y su valiosa amistad.

A todos los que me apoyaron de forma directa o indirecta, y a los que quizá no recordé en su momento. ¡Muchas gracias!

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
NOMENCLATURA	v
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1 HIPÓTESIS	14
1.2 OBJETIVOS GENERALES	14
1.2.1 <i>Objetivos particulares</i>	15
2. ANTECEDENTES	16
2.2. Biomasa	16
2.3. Biorefinería	18
2.4. 5-Hidroximetilfurfural y furfural como moléculas plataforma.	19
2.5. Catálisis	23
2.5.1. <i>Catálisis Heterogénea:</i>	23
2.5.2. <i>Catálisis Homogénea:</i>	24
2.6. La catálisis heterogénea en la biorrefinería	24
2.7. Catalizador	25
2.7.1. <i>Componentes de un catalizador.</i>	25
2.8. Fotocatálisis heterogénea.	27
2.9. Métodos de síntesis de catalizadores heterogéneos	29
2.9.1. <i>La impregnación incipiente</i>	29
2.9.2. <i>Impregnación húmeda</i>	30
2.9.3. <i>Precipitación</i>	30
2.9.4. <i>Adsorción</i>	30
2.9.5. <i>Síntesis verde empleando agentes reductores</i>	31
2.10. Gobernadora como agente reductor	32
2.11. Oxidación parcial del 5-HMF para la obtención de productos químicos de valor agregado.	34
2.12. El uso de ZnO/PPy como fotocatalizador en la oxidación parcial del 5-HMF.	35
2.13. Hidrogenación del furfural y 2-metilfurfural	36
2.13.1. <i>Catalizadores de Pd y Fe en la hidrogenación de furfural</i>	36
3. METODOLOGÍA	39
3.2. Primera etapa:	39
3.2.1. <i>Reactivos.</i>	39
3.2.2. <i>Síntesis del ZnO/PPy.</i>	40
3.2.3. <i>Caracterización del ZnO/PPy, ZnO y PPy.</i>	40
3.2.4. <i>Preparación de electrodos</i>	46
3.2.5. <i>Oxidación fotocatalítica de HMF</i>	47
3.2.6. <i>Seguimiento de los productos de reacción de la fotooxidación del 5-HMF a FDCA mediante cromatografía líquida de alta resolución.</i>	49
3.2.7. <i>Estudio cinético de la fotooxidación del HMF a FDCA utilizando ZnO/PPy como catalizador.</i>	50
3.2.8. <i>Bombeo catalítico molecular en la reacción de fotooxidación</i>	52
3.3. Segunda etapa:	53

3.3.1.	Reactivos.....	53
3.3.2.	Preparación del extracto de <i>Larrea tridentate</i>	54
3.3.3.	Síntesis verde del catalizador bimetalico PdFe/Al ₂ O ₃ empleando extracto de Gobernadora como agente reductor.	55
3.3.4.	Síntesis del bimetalico PdFe/Al ₂ O ₃ mediante el método de impregnación húmeda.....	56
3.3.5.	Caracterización de los catalizadores bimetalicos PdFe/Al ₂ O ₃ obtenidos mediante síntesis verde e impregnación húmeda (síntesis convencional)	57
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
	Resultados y discusión de la primera etapa.	68
4.2.	Caracterización del catalizador ZnO/PPy	68
4.2.1.	Topografía superficial de los electrodos de trabajo	68
4.2.2.	Espectroscopía de Raman.....	69
4.2.3.	Voltametría cíclica	71
4.2.4.	Caracterización de Tafel.....	72
4.3.	Óxidación fotocatalítica del 5HMF hacia productos de valor agregado.....	74
4.4.	Determinación de radicales •OH y huecos en la superficie de ZnO/PPy	76
4.5.	Ajuste del modelo cinético propuesto para la oxidación parcial del 5-HMF	77
4.6.	Análisis del bombeo catalítico molecular en la oxidación parcial del 5-HMF.....	82
	Resultados y discusión de la segunda etapa.....	85
4.7.	Caracterización de catalizadores basados en Pd-Fe/Al ₂ O ₃ y gobernadora como agente reductor.	85
4.7.1.	Identificación de agentes fitoquímicos del extracto de gobernadora.	85
4.7.2.	Análisis FTIR	86
4.7.3.	Difracción de rayos X.....	88
4.7.4.	Análisis de textura de isothermas de N ₂	91
4.7.5.	Reducción a temperatura programada.....	94
4.7.6.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)....	96
4.8.	Actividad catalítica de los catalizadores de 1-5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ obtenidos por síntesis verde y convencional en hidrogenación del furfural y 2MF.	100
4.8.1.	Hidrogenación del 2-MF.....	100
1.2.2	Hidrogenación del furfural.....	108
5.	CONCLUSIONES	120
5.2.	Conclusiones de la primera etapa	120
5.3.	Conclusiones de la segunda etapa	121
6.	BIBLIOGRAFÍA	123

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Rangos de longitudes de onda.	58
Tabla 2. Contantes de rapidez para el modelo propuesto a 25 °C	79
Tabla 3. Parámetros cinéticos del modelo propuesto para la oxidación de HMF.	81
Tabla 4. Compuestos fenólicos presentes en el extracto de gobernadora detectados mediante HPLC.	85
Tabla 5. Tamaño de cristalito promedio de la fase (111), para los catalizadores basados en Pd-Fe/Al ₂ O ₃	90
Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores basados en Pd-Fe/Al ₂ O ₃	91
Tabla 7. Comparación del catalizador 5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ verde en las reacciones de hidrogenación de 2-MF y furfural con otros autores.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes de energía global.	16
Figura 2. Composición de la biomasa lignocelulósica.....	17
Figura 3. Esquema general de biorrefinería.....	18
Figura 4. Estructura química del furfural.	20
Figura 5. Esquema de reacción de hidrogenación del furfural [27].	21
Figura 6. Estructura química del 5-HMF.	22
Figura 7. Conversión de HMF a productos de valor agregado [25].	22
Figura 8. Esquema de fotocátalisis empleando un compósito de ZnO/PPy.....	28
Figura 9. Gobernadora del valle de Mexicali a) arbusto; b) imagen magnificada de las flores y frutos de la gobernadora [42].	33
Figura 10. Señal triangular de estimulación del potencial en CV [54].	41
Figura 11. Voltagrama cíclico de un electrodo de carbono.	41
Figura 12. Curva de polarización [56]	43
Figura 13. Celda electrolítica, a) alambre de platino b) Ag/AgCl/ KCl sat c) electrodo de carbono (electrodo de trabajo).	44
Figura 14. Esquema básico de los electrones generados a partir del haz de electrones incidente.	45
Figura 15. Esquema de principio Raman [58].	46
Figura 16. Electrodo de papel carbonoso a) Plexiglas, b) Papel carbonoso.	47
Figura 17. Electrodo con cableado c) cable de potenciostato, d) pintura de plata.	47
Figura 18. Esquema fotocatalítico: (1) cilindro de aire, (2) válvula de aire, (3) flujometro , (4) interruptor, (5) acople de gas, (6) foco led, (7) reactor de tres entradas, (8) termocupla tipo K, (9) soporte, (10) plancha agitadora, (11) computadora para adquisición de datos de temperatura.	49
Figura 19. Diagrama básico del HPLC [60].	50
Figura 20. Esquema de reacción propuesto para la oxidación parcial del 5-HMF.	51
Figura 21. Esquema de extracción de agentes reductores de la gobernadora. .	54
Figura 22. Proceso de síntesis verde del catalizador bimetalico 5%PdFe/Al ₂ O ₃ empleando extracto de gobernadora como agente reductor.	56
Figura 23. Proceso de síntesis del bimetalico 5%PdFe/Al ₂ O ₃ mediante impregnación húmeda y reducción a temperatura empleando H ₂ gaseoso.	57
Figura 24. Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.	61
Figura 25. Proceso de transmisión de electrones [66].	62
Figura 26. Señales generadas por el haz de electrones incidente [66].	63
Figura 27. Esquema de reacción de hidrogenación: (1) cilindro de hidrógeno (línea industrial), (2) sistema de evaporación junto con la válvula de entrada de furfural, (3) medidor de flujo, (4) computadora de adquisición de datos de temperatura, (5) tarjeta de temperatura adquisición de datos con termopar, (6) medidor de presión, (7) horno tubular, (8) reactor de lecho fijo, (9) controlador de temperatura del horno tubular, (10) cromatógrafo de gases y (11) cinta de calentamiento.	65

Figura 28. Componentes básicos de un cromatografo de gases [57].	66
Figura 29. Micrografía SEM del ZnO/PPy como electrodo de trabajo (A) antes del recubrimiento (B), después del recubrimiento.	68
Figura 30. Espectro Raman del compuesto ZnO/PPy, nanopartículas de ZnO y PPy.	71
Figura 31. Voltamperimetría de diferentes electrodos en una solución de 1.0 mM $K_4Fe(CN)_6$ y 1.0 M KCl con una velocidad de escaneo de 10 mV s ⁻¹ bajo irradiación de luz visible: ZnO/PPy (línea continua), (b) ZnO (puntos con guión), y PPy (puntos).	72
Figura 32. Curvas de polarización de Tafel a 25°C bajo irradiación de luz visible y densidad de corriente intercambiada (J_{corr}) para ZnO/PPy, ZnO y PPy.	73
Figura 33. Conversión de HMF bajo irradiación de luz visible a 25, 35 y 40°C.	75
Figura 34. Selectividad de 5-HMF a HMFCa, DFF, FFCA y FDCA a 25°C, 35 y 40°C, respectivamente a 360 minutos de reacción.	76
Figura 35. Modelo ajustado de los datos de concentración experimental de la oxidación del 5-HMF y sus productos con respecto al tiempo a 25 ° C. Las líneas continuas representan los datos teóricos y los puntos representan los datos experimentales.	78
Figura 36. Diagramas de energía para el sistema catalítico de reacción unimolecular con reacción química, la amplitud máxima (U_{max} , guión), la amplitud mínima (U_{min} , puntos).	83
Figura 37. Las moléculas de HMFCa mediante adsorción a HMFCa adsorbidas, luego reaccionan con radicales hidroxilo para formar FFCA, finalmente las moléculas de FFCA como producto adsorbido pasan a la fase líquida.	84
Figura 38. Compuestos fenólicos provenientes del extracto de Gobernadora detectados mediante HPLC, a) ácido clorogénico, b) ácido cafeico, c) ácido p-cumárico y d) ácido ferúlico.	85
Figura 39. Espectros FT-IR de los catalizadores a) 1-PdFe/Al ₂ O ₃ verde b) 5-PdFe/Al ₂ O ₃ verde c) 5-PdFe/Al ₂ O ₃ convencional d) 1-PdFe/Al ₂ O ₃ convencional e) Al ₂ O ₃ .	87
Figura 40. Patrones de DRX a temperatura ambiente de los catalizadores de Pd-Fe/Al ₂ O ₃ obtenidos mediante síntesis verde y convencional.	89
Figura 41. Isotherma de fisisorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro de la Al ₂ O.	92
Figura 42. Isotherma de fisisorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro del catalizador 5%PdFe/Al ₂ O ₃ verde.	92
Figura 43. Isotherma de fisisorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro del catalizador 1%PdFe/Al ₂ O ₃ verde.	93
Figura 44. Isotherma de fisisorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro del catalizador 5%PdFe/Al ₂ O ₃ convencional	93
Figura 45. Isotherma de fisisorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro del catalizador 1%PdFe/Al ₂ O ₃ convencional.	94
Figura 46. Perfiles TPR del 1%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ , 5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ obtenidos por el método convencional y el soporte (Al ₂ O ₃).	96
Figura 47. Micrografía TEM del catalizador 5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ obtenido por síntesis verde.	98

Figura 48. Micrografía STEM del catalizador 5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ verde.....	99
Figura 49. Histograma de distribución de tamaño de partícula para el catalizador 5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ verde.	100
Figura 50. Conversión del 2-MF en reacción de hidrogenación empleando los catalizadores basados en Pd-Fe/Al ₂ O ₃	102
Figura 51. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF usando 5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ verde.....	103
Figura 52. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF usando 1%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ verde.....	104
Figura 53. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF usando 5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ convencional.....	105
Figura 54. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF usando 1%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ convencional.....	107
Figura 55. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF empleando γ -Al ₂ O ₃	107
Figura 56. Conversión del furfural en la reacción de hidrogenación empleando los catalizadores basados en Pd-Fe/Al ₂ O ₃ a las temperaturas de 255, 265, 275 y 285°C.	109
Figura 58. Selectividad de la hidrogenación del furfural usando 1%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ verde.....	113
Figura 59. Selectividad de la hidrogenación del furfural usando 5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ convencional.....	114
Figura 60. Selectividad de la hidrogenación del furfural usando 1%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ convencional.....	115
Figura 61. Selectividad de la hidrogenación del furfural usando Al ₂ O ₃	116

NOMENCLATURA

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
EDS	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
e ⁻	Electrón
eV	Electrón-Volts
Ea	Energía de Activación
EGC	Escuela de Graduados en Ciencias
EDXS	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva
FCQ	Facultad de Ciencias Químicas
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformadas de Fourier
GC/MS	Cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas
h ⁺	Hueco
h	Constante de Planck
ΔH°	Cambio de entalpía de adsorción estándar
HMF	Hidroximetilfurfural
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución
HPLC/MS	HPLC acoplado a espectroscopia de masas

ISOV	Isovaleraldehído
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares en Difracción en Polvo
k	Constante cinética
K	Constante de adsorción
k°	Factor preexponencial
PAO	Procesos avanzados de oxidación
mm	Milímetros
mg	Miligramos
nm	nanómetros
NIR	Cerca al infrarrojo
OH	Radical OH [•]
pH	Potencial de Hidrógeno
LVRPA	Velocidad volumétrica total de absorción de fotones
L-H	Langmuir-Hinshelwood
ppm	Partes por millón
PPy	Polipirrol
R ²	Coeficiente de determinación
R	Constante universal de los gases
s	Segundo
SDS	Dodecilsulfato de sodio

SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
t	Tiempo
T	Temperatura (°C)
UV	Ultra violeta
UANL	Universidad Autónoma de Nuevo León
UASLP	Universidad Autónoma de San Luis Potosí
DRX	Difracción de Rayos X
W_{cat}	Peso de catalizador
wt%	Porcentaje en peso

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

A la luz de los problemas relacionados con la contaminación ambiental y el calentamiento global, se está volviendo extremadamente difícil ignorar la existencia de agotamiento de los combustibles fósiles. Como resultado, ha habido un creciente interés en el uso de fuentes renovables como la Biomasa. Por lo tanto, la transformación de la biomasa en combustibles líquidos y productos químicos mediante la mejora de las tecnologías es de gran importancia. Actualmente, la producción mundial de biomasa es de aproximadamente 1×10^{11} ton/año [1]. En ese sentido, el conjunto de procesos direccionados al aprovechamiento de la biomasa para la obtención de productos como: combustibles, energía, calor y productos de valor agregado se le conoce como biorrefinería. A partir de algunos procesos, y etapas de la biorrefinería es posible extraer una familia de componentes aromáticos como el Hidroximetilfurfural (5-HMF, por sus siglas en inglés) y el furfural. En consecuencia, es posible obtener ambos compuestos mediante la deshidratación catalizada por ácido de la xilosa, en el bio-aceite a partir de la pirólisis de la biomasa [2].

Por otra parte, el 5-HMF y el furfural son han sido catalogadas como moléculas plataforma, ya que a partir de ellas es posible obtener biocombustibles y productos químicos de alto valor agregado a través de diversos procesos catalíticos [3]. Con respecto al 5-HMF, Investigaciones previas han establecido que se puede oxidar parcialmente a ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico (HMFCFA, por sus siglas en inglés), ácido 2,5-diformilfurano (DFF, por sus siglas en inglés), ácido 5-formil-2-furancarboxílico (FFCA, por sus siglas en inglés) y ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA, por sus siglas en inglés), que son

moléculas valiosas para la industria de los polímeros [2]. Sin embargo, es un desafío lograr un alto rendimiento de HMFA a partir de la oxidación de 5-HMF usando O_2 molecular [4].

Por otro lado, el furfural puede convertirse en diferentes tipos de productos químicos de valor agregado como tetrahidrofurano (THF), 2-metilfurano (2-MF), alcohol furfurílico (FOL), alcohol tetrahidrofurfurílico (THFOL) y 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF) [5]. En términos de infraestructura de transporte, el etanol ha sido catalogado como una buena alternativa en lugar de la gasolina. Sin embargo, el etanol tiene una mayor volatilidad, higroscopicidad y menor densidad (21 MJ/L) en comparación con la gasolina [6]. Como consecuencia, los isómeros de pentanol se postulan como una opción viable debido a su energía de densidad de 28 MJ/L que es mejor que el etanol y ligeramente menor que la de la gasolina, además de una baja afinidad con el agua, junto con otras propiedades que encajan bien hoy en día en motores de combustión interna [7].

Para llevar a cabo la oxidación parcial del 5-HMF se emplean metales nobles, temperaturas que van desde los 80 hasta 160°C y elevadas presiones. Dichas condiciones resultan en un alto costo para el desarrollo de este tipo de tecnología a nivel industrial, además de que representan un riesgo en términos ambientales. En respuesta a este tipo de problemática, se destacan los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) en la cual se aprovecha la alta reactividad del radical hidroxilo (generado por la luz solar) para oxidar la materia orgánica hasta CO_2 y H_2O (mineralización). El radical hidroxilo posee alta efectividad en condiciones suaves de temperatura y presión. En consecuencia, este tipo de tecnologías se usa en la descontaminación de aguas residuales debido a su alta eficiencia en la eliminación de contaminantes orgánico [8].

Uno de los métodos de los PAO más empleados para la eliminación de moléculas orgánicas es la fotocatálisis heterogénea en la cual se emplea un

sensibilizador (catalizador) o semiconductor que es capaz de adsorber energía radiante. Cuando el catalizador se expone a una fuente de luz adecuada (generalmente luz UV) en medio acuoso es capaz de promover reacciones de óxido-reducción [8]. A pesar de las ventajas que presenta la fotocátalisis heterogénea existe inconvenientes con el uso de luz UV, debido a que su alta energía propicia un riesgo para la salud de los operarios, además del uso de solventes tóxicos como el benzotrifluoruro. En consecuencia, en la última década, la comunidad científica ha centrado su interés en el desarrollo de catalizadores activos en el rango de luz visible, además se ha reportado que algunos semiconductores activos en el rango de luz visible pueden provocar la oxidación parcial de algunas moléculas hasta obtener productos de valor agregado [4].

El desarrollo de catalizadores activos en el rango de luz visible es posible mediante el dopaje del semiconductor con iones apropiados (metales o no metales) o sintetizar un compuesto con otro material. En cuanto a semiconductores, el ZnO se caracteriza por su bajo costo, baja capacidad oxidativa, buena estabilidad térmica y movilidad de electrones, no obstante, el ZnO posee un ancho de banda de 3.37 eV lo cual dificulta su actividad en el rango de luz visible, ya que para su activación se requiere luz UV [9]. Por otra parte, estudios previos han demostrado que el polipirrol (PPy) posee altos coeficientes de adsorción de luz, excelente estabilidad física y química, además de una fácil síntesis. El PPy al ser combinado con algunos semiconductores presenta una alta actividad catalítica en la degradación de colorantes [10].

En investigación desarrollada por González et al, del grupo de investigación de catálisis y energía de la facultad de ciencias químicas de la UANL, se sintetizó el ZnO/PPy empleando un método de precipitación con NaOH; para posteriormente ser usado en la eliminación fotocatalítica del tinte ácido violeta 7 en un reactor anular continuo bajo irradiación de luz visible, logrando una oxidación parcial del contaminante [11]. Subsiguientemente, la oxidación parcial

de contaminantes empleando el compósito de ZnO/PPy propicia la obtención de productos de valor agregado en la oxidación de moléculas plataforma como el 5-HMF. Así, en la investigación desarrollada por Yurkada et al, realizaron la oxidación parcial del 5-HMF hacia DFF empleando TiO_2 como catalizador bajo irradiación de luz UV y agua como solvente, obteniendo una conversión del 55% y una selectividad del 22% hacia DFF. No obstante, cómo se mencionó previamente el empleo de luz UV representa algunas desventajas como: la destrucción del anillo furánico del 5-HMF lo cual puede llegar a general una mineralización, evitando la obtención de productos de valor agregado como: DFF, HMFCA y FDCA [4].

Por otra parte, en cuanto a la hidrogenación catalítica de furfural y 2-MF estudios previos han reportado diferentes tipos de materiales para la hidrogenación catalítica del furfural. Por ejemplo catalizadores monometálicos basados en cobre y soportados en óxido de silicio, alúmina, ZnO, TiO_2 entre otros, han presentado selectividades bajas hacia la obtención de 2-MF. Así mismo, catalizadores basados en plata y soportados en SiO_2 han obtenido selectividades muy bajas de 2-MF (cerca al 4%). En contraste, algunos estudios han demostrado que los catalizadores monometálicos basados en paladio presentan una fuerte interacción entre el metal y los enlaces π en el furfural que permiten una fácil absorción del anillo furánico. Además, la adición de un segundo metal como el Fe o Cu (para reducir costos) para obtener catalizadores bimetálicos favorece la actividad catalítica y estabilidad térmica.

En cuanto al desarrollo de catalizadores bimetálicos en el estudio desarrollado por Liu et al, desarrollaron catalizadores de Pt-Fe/Nanotubos de carbono para la hidrogenación de furfural a bicomponentes; obteniendo un rendimiento del 87% para el alcohol furfurílico a las condiciones de 30 bares, 130°C y 5 horas de reacción [12]. A pesar de obtener un rendimiento cercano al 90%, la condición de altas presiones representa un costo energético considerable, por lo cual es de vital importancia promover reacciones que se lleven a presión atmosférica.

En ese sentido, Dimas et al., sintetizaron nanopartículas de aleación de Pd-Fe sobre Al_2O_3 obtenido mediante impregnación húmeda para posteriormente usarlo como catalizador en la reacción de hidrogenación de 2-MF para la obtención de biocombustibles a las temperaturas de 100, 150 y 200°C a presión atmosférica, encontrando que la aleación de Pd-Fe confirmada mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés), está estrechamente relacionada con una buena eficiencia de hidrogenación del 2-MF [6].

Por otro lado, en cuanto la obtención de catalizadores bimetálicos, existen muchos tipos de métodos físicos y químicos para usarse en la hidrogenación de furfural para la obtención de biocombustibles, sin embargo, estos métodos implican altas temperaturas y presiones, asimismo el uso de solventes orgánicos tóxicos y reactivos peligrosos. Como resultado, la biosíntesis de catalizadores o síntesis verde ha recibido una importancia notable [13]. En consecuencia, la síntesis de materiales utilizando extractos de plantas ha sido catalogada como una alternativa viable debido a que es simple, ecológica, rentable, estable durante mucho tiempo y fácil de ampliar. Además, no es necesario emplear reductores químicos peligrosos, alta presión, temperatura y energía [14].

En cuanto a la biosíntesis de catalizadores bimetálicos basados en Pd y Fe, Mishra et al llevaron a cabo la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Pd-Fe empleando el extracto de *ulmus davidiana* como agente reductor para posteriormente llevar a cabo la reacción de cicloadición de 1, 4-naftoquinonas, encontrando que las nanopartículas de Pd-Fe exhibieron una fuerte actividad catalítica de alto rendimiento para la síntesis de naftol [1, 2-b] furan-3-carboxamidas en comparación con las nanopartículas de Pd y Fe por separado [15]. No obstante, pesar de su buen rendimiento, las nanopartículas metálicas presentaron aglomeración como principal desventaja, por lo que se recomienda

el uso de diferentes tipos de soportes como Al_2O_3 , CuO y TiO_2 para reducir la aglomeración, mejorar su estabilidad mediante el anclaje de la fase activa en el soporte poroso [16]. En ese sentido, algunos estudios han demostrado que el uso de Al_2O_3 como soporte aumenta el área superficial del catalizador mejorando la eficiencia de la reacción [17].

Por otro lado, en cuanto a la selección de plantas que contengan agentes antioxidantes que sirvan con agentes reductores, es importante destacar que estos no deben competir con la producción de alimentos ya que se busca una opción sostenible y ecológica. Por ello, la revaloración de plantas que son consideradas desechos o que tienen poco valor es de vital importancia para el desarrollo de la tecnología de biosíntesis. En ese sentido, la Gobernadora conocida como *Larrea tridentate* se postula como una opción viable en términos de revalorización.

La gobernadora es un arbusto perenne xerofítico de hoja perenne ampliamente distribuido en el sur de los Estados Unidos y el norte de México. Esta planta ha sido utilizada como medicina para el uso tradicional de muchas tribus de América del Norte, para tratar una amplia variedad de enfermedades [18]. Los estudios fitoquímicos de *L. tridentata* revelan un alto contenido de metabolitos secundarios como lignanos, flavonoides, taninos, triterpenos y naftoquinonas, que podrían participar como agentes reductores en la síntesis de nanopartículas metálicas [19].

De acuerdo a todo lo antes mencionado, el presente trabajo doctoral se centra en el desarrollo (síntesis y aplicación) de catalizadores no convencionales, es decir, de materiales cuyo método de síntesis y aplicabilidad hacia la obtención de productos de valor agregado a partir de moléculas provenientes de biomasa aún no han sido estudiados a profundidad. En consecuencia, la presente investigación busca aportar en el desarrollo e implementación de tecnologías catalíticas que se conviertan en la columna vertebral de una alternativa

sustentable que compita con la industria petroquímica. Por lo tanto, se fraccionó la presente investigación en dos etapas. La primer etapa consiste en la caracterización electroquímica (voltametría cíclica y curvas de Tafel) de ZnO, PPy y el compuesto ZnO/PPy, para investigar su rendimiento electroquímico. Además de un análisis cinético del compuesto ZnO /PPy a través del estudio de parámetros cinéticos de un modelo de serie y mecanismo de reacciones paralelas en la oxidación parcial de 5-HMF a FDCA bajo iluminación de luz visible usando agua como solvente. La segunda etapa consiste en la síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos de Pd-Fe/Al₂O₃ con una relación molar 3:1 de paladio hierro empleando extracto de Gobernadora como agente reductor para posteriormente llevar a cabo la hidrogenación de furfural hacia la obtención de alcoholes.

1.1 HIPÓTESIS

- El catalizador de ZnO/PPy presenta actividad catalítica en la reacción de oxidación del 5-HMF para la obtención de DFF y FDCA (productos de biorrefinería).
- El catalizador de Pd-Fe/Al₂O₃, obtenido mediante síntesis verde, presenta actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del furfural para la obtención de pentanol (producto de biorrefinería).

Objetivos planteados en la presente investigación.

1.2 OBJETIVOS GENERALES

- Evaluar la actividad catalítica del ZnO/PPy en la reacción de oxidación del 5-HMF, para la obtención de DFF y FDCA (productos de biorrefinería)

- Evaluar la actividad catalítica del Pd-Fe/Al₂O₃ (obtenido mediante síntesis verde) en la reacción de hidrogenación del furfural, para la obtención de pentanol (producto de biorrefinería).

1.2.1 Objetivos particulares

- Sintetizar los catalizadores ZnO/PPy y Pd-Fe/Al₂O₃ (síntesis verde)
- Caracterizar los catalizadores ZnO/PPy y Pd-Fe/Al₂O₃ (síntesis verde) mediante las técnicas: DRX, FTIR, XPS, TPR, H-RTEM, CV, Curvas de TAFEL y MEB
- Realizar pruebas de desempeño catalítico de los catalizadores ZnO/PPy y Pd-Fe/Al₂O₃ (síntesis verde) en reacciones de oxidación e hidrogenación de moléculas provenientes de biomasa, respectivamente.
- Evaluar la cinética de reacción de los catalizadores ZnO/PPy y Pd-Fe/Al₂O₃ (síntesis verde) en reacciones de oxidación e hidrogenación de moléculas provenientes de biomasa, respectivamente.

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

2.2. Biomasa

La coexistencia de los problemas relacionados con el agotamiento de los recursos fósiles como el calentamiento global ha incentivado de manera ineludible a la comunidad científica en la búsqueda de energías amigables con el medio ambiente. Dicha problemática es atribuible a que el 78% de la energía global proviene de los combustibles fósiles, mientras que las energías renovables solo aportan el 19% de la energía global (ver Figura 1). En respuesta a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles, la conversión de biomasa lignocelulosica en productos químicos de valor agregado y biocombustible sostenibles ha ganado mucho interés en los últimos años.

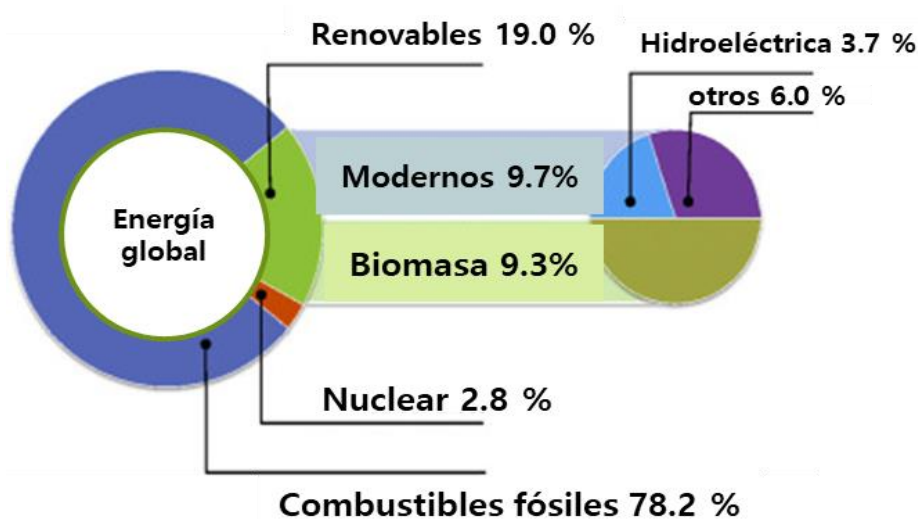


Figura 1. Fuentes de energía global.

Según la DIRECTIVA 2009/28/CE, la biomasa se puede definir como: “Porción biodegradable de residuos o productos de origen biológico provenientes del sector agrario, industrial y municipal”. En consecuencia, la biomasa se postula como una de las principales fuentes de energía renovables, ya que la obtención de biocombustibles a partir de la biomasa tendrá un aumento del 25% los próximos 5 años [20]. Aunado a ello, la biomasa y los respectivos biocombustibles como subsistemas, no contribuyen al efecto invernadero debido a que su conversión hacia CO_2 es neutral.

Por lo general, la biomasa lignocelulósica está compuesta de 10 a 25% de lignina, 20 a 30% de hemicelulosa y 40 y 50% de celulosa (ver Figura 2), este tipo de material biodegradable se puede encontrar en: rastrojo de maíz, fábricas de papel, residuos alimenticios, madera, pasto entre otros.

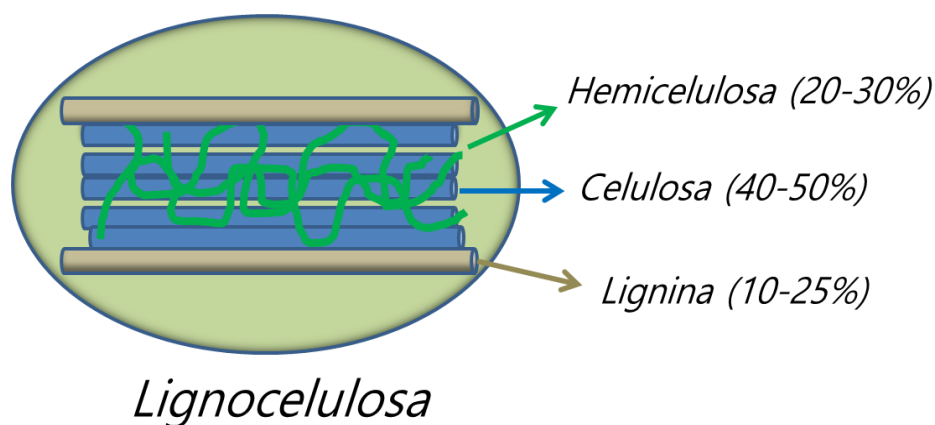


Figura 2. Composición de la biomasa lignocelulósica.

La lignina está constituida por una red de moléculas aromáticas entrelazadas como: alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol *p*-coumarílico encargados de proporcionar rigidez en las plantas. La hemicelulosa está generalmente constituida por una red de polímeros como: pentosas y hexosas, principalmente de cadenas de 5 carbonos las cuales le brindan una estructura amorfa. La celulosa es un polisacárido constituido por monómeros de cadena

de 6 carbonos, fructosa y glucosa, sus constituyentes proporcionan resistencia mecánica, y se encuentra en las paredes celulares de las plantas [21].

2.3. Biorrefinería

En los últimos años se ha venido implementando tecnologías que aprovechen de mejor manera el uso de la biomasa. Como consecuencia, la comunidad científica ha desarrollado un nuevo concepto análogo a la refinera del petrleo, conocido como biorrefinería, en cuyos procesos se emplea como materia prima la biomasa. La biorrefinería se define como un proceso capaz de aprovechar al máximo la biomasa para convertirla en productos como: combustibles, energía, calor y productos de valor agregado que conserven la seguridad alimentaria [22]. En la figura 3, se observa un esquema general de biorrefinería.

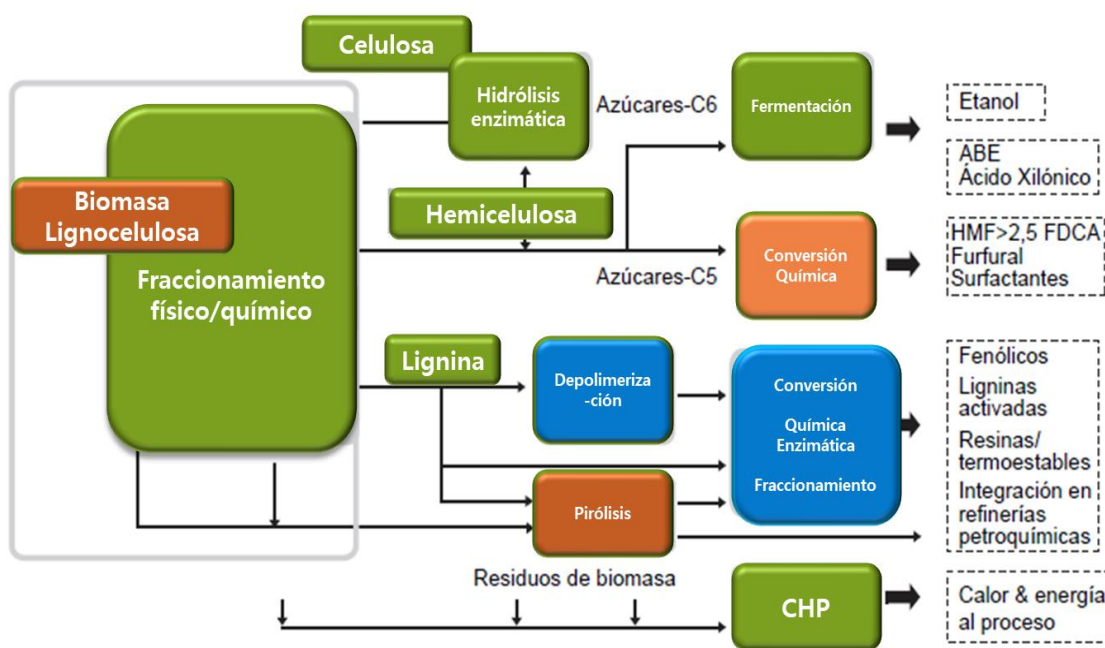


Figura 3. Esquema general de biorrefinería.

Como se observa en la Figura 3, existen dos rutas principales en la biorrefinería de la biomasa lignocelulosa. La primera consiste en la hidrólisis enzimática de

la celulosa y hemicelulosa para la liberación de monosacáridos los cuales pueden ser fermentados hacia etanol, ácido xilónico u otros productos. Alternativamente, la degradación química de monosacáridos hacia la obtención de plataformas químicas como el 5-HMF, ácido levunílico, furfural entre otros.

La segunda ruta consiste en los procesos térmicos de los cuales se destaca la gasificación o pirolisis. La pirolisis consiste en la degradación térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno mediante la cual se pueden obtener bioaceites de los gases condensables, biogás de los gases no condensables, biocarbón del residuo sólido, y gas de síntesis (CO_2 Y H_2) el cual puede ser reformado catalíticamente para obtener una serie de productos químicos de alto valor y biocombustibles.

Actualmente se han producido biocombustibles compatibles con motores convencionales a escala mediante procesos de hidrólisis enzimática y pirolisis, sin embargo, la producción de dichos biocombustibles en cantidades apreciables representa un desafío para la comunidad científica [23]. En ese sentido, la complementación de estos procesos con el uso de catalizadores heterogéneos representa una mejora en los rendimientos del proceso, viabilidad técnica y económica, ya que se recuperan casi por completo los productos de reacción, fáciles y seguros de eliminar, además de ser aplicables a reacciones en fase líquida y gaseosa [24].

2.4. 5-Hidroximetilfurfural y furfural como moléculas plataforma.

Las moléculas plataforma o también conocidas como “building blocks” por su traducción al inglés, se caracterizan porque a partir de ellas se puede obtener productos para una amplia gama de aplicaciones. Además, el uso de este tipo de moléculas promueve la reducción del empleo de fuentes fósiles. Por otra parte, los compuestos furánicos como el furfural y el 5-HMF han sido

catalogados como unas de las moléculas plataforma más importante según el departamento de energía de los Estados Unidos [25].

El furfural (ver Figura 4) también conocido como (furan-2-carboxaldehído, es un líquido viscoso e incoloro que tiene un olor aromático agradable y, al exponerlo al aire, adquiere un color negro / marrón oscuro. El furfural se puede obtener a partir de las pentosas que a su vez proviene de la hemicelulosa, también retiene los cinco átomos presentes en las pentosas.

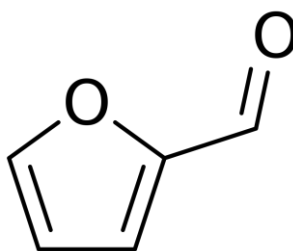


Figura 4. Estructura química del furfural.

A partir del furfural es posible obtener una amplia gama de disolventes y productos químicos a base de furano, como por el ejemplo: dihidropirano, metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, alcohol furfurílico de metil-furano, alcohol tetrahidrofurfurílico y ácido furoico [26]. Mediante la ruta de hidrogenación del furfural se pueden sintetizar combustibles de hidrocarburos (alcoholes) tales como 1,5-pentanodiol por escisión del anillo de furano mediante hidrogenólisis (ver Figura 5). Conjuntamente, es posible obtener otros productos de valor agregado como el furanoato de polietileno que es considerado como un plástico alternativo verde usado en la fabricación de productos electrónicos, embalajes y juguetes [26].

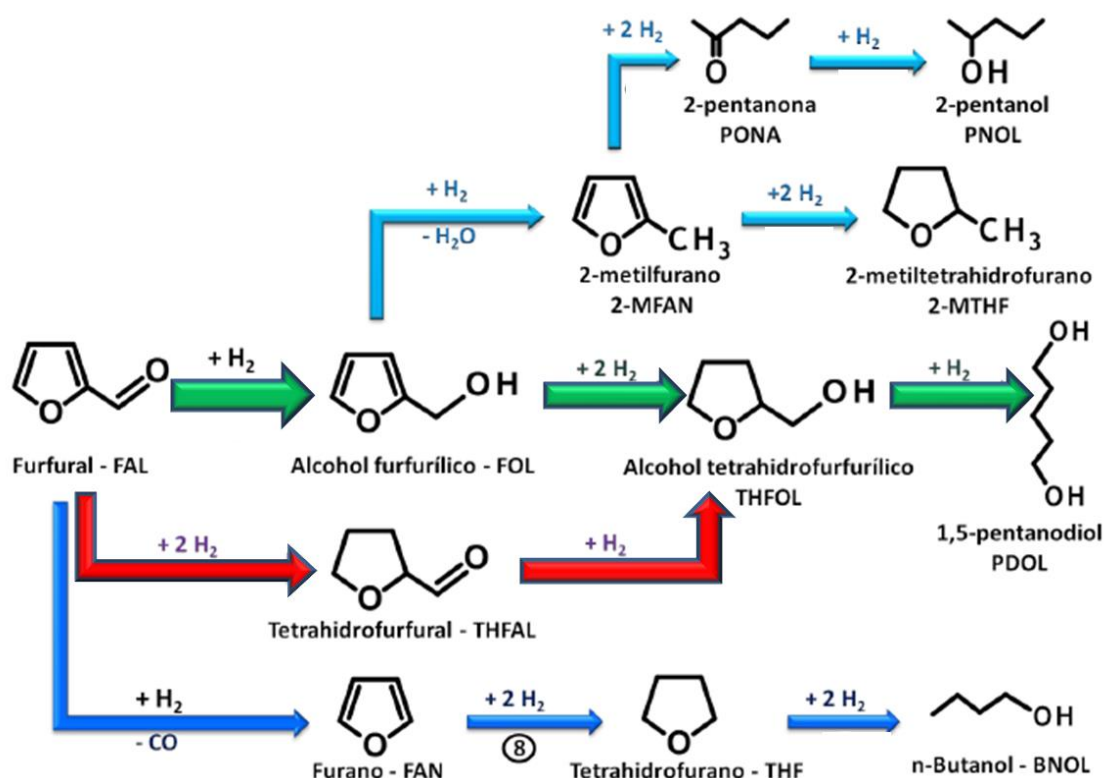


Figura 5. Esquema de reacción de hidrogenación del furfural [27].

Por otra parte, el 5-HMF es un aldehído cíclico (ver Figura 6) que se puede obtener a partir de las hexosas y celulosa, además retiene los seis átomos de carbono presentes en las hexosas. Como se mencionó anteriormente, el 5-HMF ha sido catalogado como una plataforma química, ya que a partir de ella se pueden obtener productos de alto valor agregado los cuales pueden sustituir a otros productos obtenidos a partir del petróleo [25]. En ese sentido, algunos de los productos que se pueden obtener a partir del 5-HMF son: monómeros, químicos finos y bicomcombustibles (ver Figura 7).

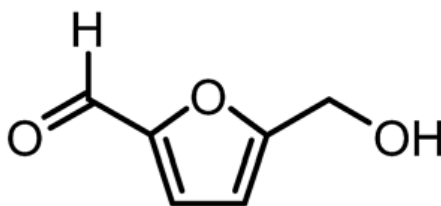


Figura 6. Estructura química del 5-HMF.

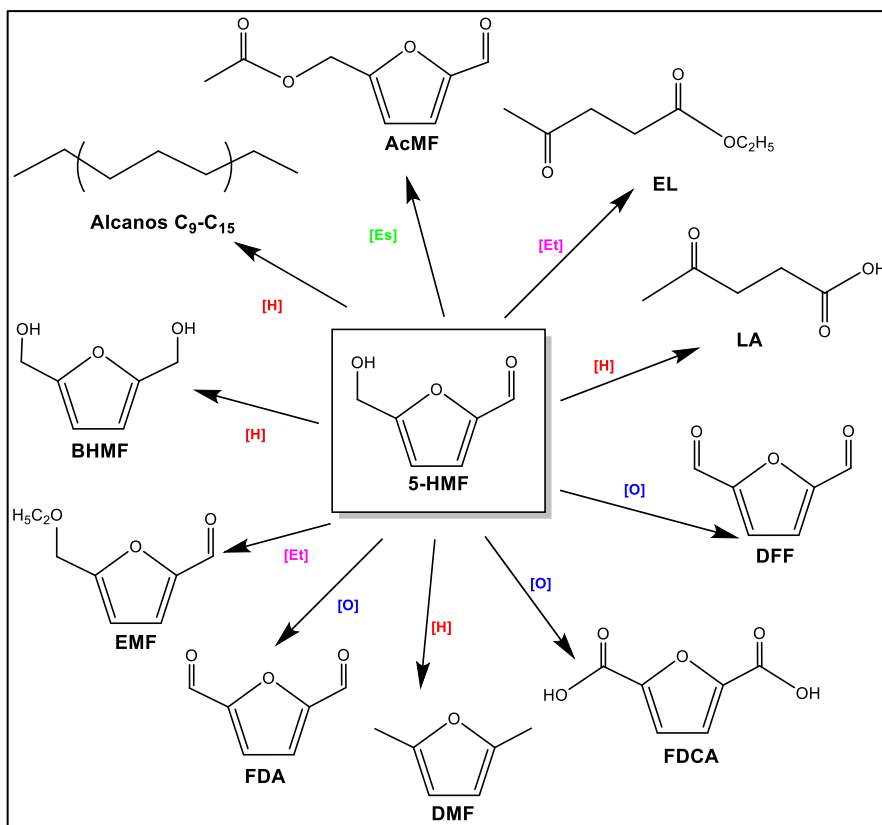


Figura 7. Conversión de HMF a productos de valor agregado [25].

En cuanto a monómeros, a partir del 5-HMF se pueden obtener compuestos con capacidad de polimerización. En consecuencia, uno de los monómeros que ha llamado la atención es el ácido furandicarboxílico (FDCA, por sus siglas en inglés). El FDCA se obtiene mediante la ruta de oxidación del 5-HMF empleando oxidantes fuertes como el HNO_3 , metales nobles soportados en presencia de aire, y procesos avanzados de oxidación como la fotocatalisis heterogénea. Asimismo, el FDCA es precursor del FDCA-etilenglicol, el cual se

emplea para fabricar las botellas de Tereftalato de polietileno (PET, por su siglas en inglés) [28].

2.5. Catálisis

La catálisis juega un rol muy importante en el desarrollo de la industria química, ya que cerca del 80% de los procesos químicos requieren al menos el uso de catalizadores en una de las etapas del proceso. En consecuencia, una de las ventajas que presenta la catálisis a nivel industrial es que aumenta la velocidad de reacción reduciendo costes y mejorando la viabilidad de los procesos industriales [29].

La palabra catálisis proviene del griego “Katalyein”, que significa disminuir la fuerza o ablandar, es decir, que en términos químicos se puede definir como la resistencia que ofrece una sustancia a ser transformada en un proceso [30]. En consecuencia, el proceso mediante el cual se incrementa la rapidez de alguna reacción mediante el uso de una sustancia (catalizador) sin ser modificada se conoce como catálisis. Además, dicha sustancia puede ser, en la mayoría de los casos, recuperada al final de la reacción para ser posteriormente reutilizada [31].

La catálisis puede definirse según su medio de reacción, y número de fases presentes. En ese sentido, se pueden definir los siguientes tipos de catálisis:

2.5.1. Catálisis Heterogénea:

En la catálisis heterogénea, la reacción se puede llevar a cabo en fase líquida o gaseosa y el catalizador suele estar en fase sólida, es decir, que los reactivos y el catalizador se encuentran en diferentes fases, lo cual genera que la reacción se lleve a cabo en una región interfacial [30]. Una de las ventajas que presenta

la catálisis heterogénea es la facilidad de remoción del catalizador. En la catálisis heterogénea las moléculas de los reactivos, en estado líquido o gaseoso son adsorbidas en la superficie del catalizador, para posteriormente reaccionar mediante la ruptura de enlaces con ayuda del catalizador formando nuevos enlaces. Por último, una vez terminada la reacción, los productos formados se desprenden de la superficie del catalizador.

2.5.2. Catálisis Homogénea:

A diferencia de la catálisis heterogénea, en la catálisis homogénea los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, generalmente la catálisis homogénea se lleva a cabo en fase líquida. Una de las ventajas que presenta la catálisis homogénea es que facilita la transferencia de calor en reacciones exotérmicas. No obstante, una de las desventajas de la catálisis homogénea a nivel industrial es la separación del catalizador de los productos obtenidos de la reacción. Esto último se evidencia en por la baja cantidad de productos que se pueden obtener en comparación a la catálisis heterogénea [29].

2.6. La catálisis heterogénea en la biorrefinería

Durante los últimos 50 años, la catálisis heterogénea ha jugado un papel muy importante en la industria petroquímica, ya que ha facilitado la obtención de nuevos productos y la optimización de los procesos petroquímicos [32]. En consecuencia, muchas de las tecnologías empleadas en la industria petroquímica implementan el uso de catalizadores sólidos como paso esencial, este tipo de tendencia se espera para muchos procesos de biorrefinería en la cual se integran procesos de conversión y tecnologías amigables con el medio ambiente para producir combustibles, energía, y productos químicos de valor agregado a partir de la biomasa [33].

Por otra parte, la obtención de biocombustibles a partir de biomasa representa un cambio químico complejo, además de una serie de pasos de remoción de

óxigeno para transformar las moléculas sobrefuncionalizadas en hidrocarburos libres de oxígeno. Por consiguiente, se pueden llevar a cabo una variedad de reacciones como: deshidratación, hidrogenación, hidrogenólisis de monóxido de carbono, descabonilación, y descarboxilación. Una de las ventajas que presenta la obtención de productos químicos a partir de la biomasa es que no usa pasos de activación, ya que usualmente la materia prima a partir de biomasa presenta un alto grado de grupos oxigenados, además de proveer moléculas con una alta reactividad química. Consecuentemente, uno de los principales desafíos de la obtención de los bioquímicos a partir de biomasa, es el diseño de nuevas rutas catalíticas que permitan un control preciso para aumentar los rendimientos en la obtención de productos químicos [32].

2.7. Catalizador

Como se mencionó previamente en la definición de catálisis, el catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción sin participar de manera directa con los reactivos, el cual a su vez se puede regenerar para su reuso. Dicha sustancia se emplea, generalmente, en una proporción menor a los reactivos. Se le conoce como catalizador positivo a la sustancia que aumenta la velocidad de reacción, y catalizador negativo a la sustancia que retarda la velocidad de reacción.

2.7.1. Componentes de un catalizador.

Un catalizador está formado por varios componentes, sin embargo, los componentes principales son el soporte y el agente activo.

2.7.1.1. El soporte

se define como una sustancia poco reactiva pero con una gran superficie específica y alta porosidad que proporcionan un aumento de la superficie activa del catalizador, y una buena difusión de los reactivos permitiendo mejorar la interacción metal-soporte. A nivel industrial los catalizadores deben cumplir con

altos requerimientos de reactividad y selectividad, por lo cual es de suma importancia que el agente activo se encuentre disperso en sólidos porosos de alta área específica. Asimismo, una alta resistencia mecánica y térmica son propiedades deseables en reacciones a nivel industrial, que a su vez están relacionadas con la estabilidad del catalizador.

A través de los años se han diseñado una variedad de soportes enfocados a un sinnúmero de requerimientos de la industria química. Por consiguiente, actualmente se pueden encontrar soportes en forma de anillos, esferas, cilindros, entre otros. Los soportes más comunes en la catálisis heterogénea debido a su alta superficie específica, volumen de poro y tamaño de poro son la alúmina, sílice, zeolitas, y carbón activado. A pesar de que la sílice posee una gran área superficial, tiene una baja capacidad de dispersión de la fase activa muy baja, debido a su deficiencia de grupos hidroxilo en la superficie.

En consecuencia, la γ -alúmina se postula como uno de los mejores soportes empleados en la catálisis heterogénea, debido a su bajo costo, buena área superficial, resistencia mecánica y térmica. La alúmina después de un tratamiento térmico aumenta la concentración de grupos OH en la superficie, además de sitios ácidos de tipo Lewis que favorecen al anclaje de la fase activa en la superficie del soporte [34].

2.7.1.2. Agente activo

Es el encargado de acelerar la reacción química, ya que puede llevar a cabo las reacciones a condiciones dadas. Los agentes activos son generalmente conductores metálicos, semiconductores y aislantes.

- Los catalizadores metálicos son ampliamente utilizados en las reacciones de hidrogenación y oxidación, para su obtención el metal es oxidado sobre el soporte para posteriormente ser reducido.

- Los materiales no conductores, conocidos como aislantes, se caracterizan por su acidez, lo cual favorece su uso en reacciones de craqueo, alquilación, polimerización entre otras.
- Los semiconductores se caracterizan por tener una conductividad inferior a un conductor metálico. Algunos semiconductores como el ZnO, TiO₂, ZnS, entre otros son empleados en tecnologías de oxidación avanzada como la fotocatalisis heterogénea, ya que poseen potenciales de óxido-reducción que les permite llevar a cabo reacciones de hidrogenación y oxidación como algunos catalizadores metálicos.

2.8. Fotocatálisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación que ha recibido una atención significativa debida a sus bajos requerimientos energéticos (debido al uso de luz solar) y su fácil operación para la descomposición de contaminantes orgánica. En el proceso de la fotocatalisis heterogénea un semiconductor es excitado mediante la adsorción directa de energía radiante (luz ultravioleta o luz visible) que genera reacciones a nivel interfacial [35]. Como se mencionó previamente, la fotocatalisis ha sido usada ampliamente en la destrucción de contaminantes emergente debido a su oxidación no selectiva, no obstante, actualmente se emplean este tipo de tecnologías para la obtención de productos de valor agregado o hasta biocombustibles.

En cuanto a la activación o excitación del semiconductor, se puede llevar a cabo mediante dos maneras. La primera consiste en la absorción directa de fotones, la segunda se lleva a cabo mediante el uso de agentes sensibilizadores que son capaces de inyectar electrones al semiconductor.

En la figura 8 se observa un esquema de fotocatalisis donde un fotocatalizador de ZnO/PPy es irradiado y posteriormente activado con luz visible o luz ultravioleta generando así un par electrón (e^-) hueco (h^+), los cuales solo

soportan unos cuantos nanosegundos, tiempo en el cual migran hacia la superficie para llevar a cabo reacciones de reducción y oxidación para producir radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y superóxidos ($-\text{O}_2$). Es por ello, que las reacciones de reducción y oxidación deben ocurrir simultáneamente para el fotocatalizador funcione de manera sostenible [36].

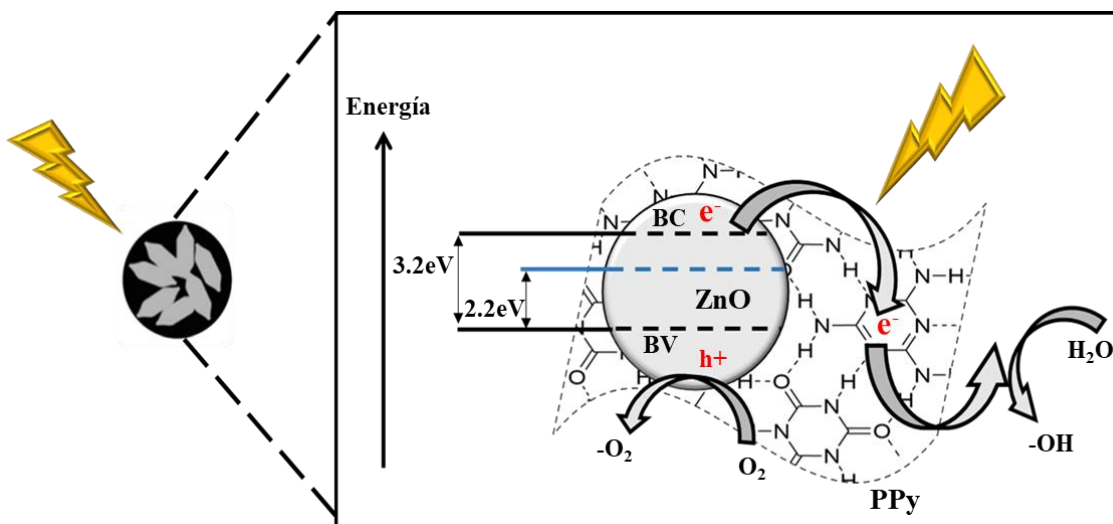


Figura 8. Esquema de fotocatalisis empleando un compuesto de ZnO/PPy.

A pesar de que la fotocatalisis es una tecnología avanzada y eficaz, puede presentar los siguientes inconvenientes:

- Muchos de los semiconductores no son activos en el rango de luz visible o muestran baja actividad fotocatalítica.
- Alta recombinación del par electrón-hueco (e^-/h^+)
- Baja reusabilidad del semiconductor

Para subsanar las deficiencias que presenta la fotocatalisis heterogénea algunos investigadores se han centrado en el diseño de fotocatalizadores que tengan las siguientes características: sean activos bajo luz visible, baja

recombinación del par electrón-hueco y sean reusables múltiples ciclos de reacción [37].

2.9. Métodos de síntesis de catalizadores heterogéneos

Los métodos empleados para síntesis de los catalizadores heterogéneos dependen de las características fisicoquímicas y de las reacciones que se deseen llevar a cabo. La metodología de síntesis de catalizadores soportados consiste en los siguientes pasos:

1. Incorporación del agente activo
2. Secado
3. Activación mediante calcinación y reducción

En cuanto al paso de la activación, en el presente trabajo se propone el uso de extractos de plantas como método sustentable para la obtención de catalizadores heterogéneos. Dicho método se describirá detalladamente en secciones posteriores.

Por otra parte, algunos de los métodos más utilizados para la incorporación del agente activo son:

- Impregnación incipiente
- Impregnación húmeda
- Precipitación
- Adsorción

2.9.1. La impregnación incipiente

En la impregnación incipiente el soporte se pone en contacto una disolución de la sal precursora del componente activo con un volumen igual al volumen del poro del soporte empleado, con la finalidad de obtener catalizadores con un

gran porcentaje de dispersión de la fase activa. La información referente a la propiedad textural del soporte como el volumen de poro se puede obtener mediante el uso de fisisorción de nitrógeno.

2.9.2. Impregnación húmeda

A diferencia de la impregnación incipiente, en la impregnación húmeda se utiliza un volumen de disolución de sal precursora superior al volumen del poro del soporte provocando así una saturación del soporte debido a la difusión del soluto en los poros del soporte.

Uno de los parámetros más importantes en los métodos de impregnación antes descritos es la temperatura, ya que afecta la solubilidad y viscosidad de la solución, variables que a su vez están estrechamente relacionadas con los fenómenos de transferencia de masa que ocurren dentro del poro como consecuencia de la fuerza impulsora generada por el gradiente de concentración.

2.9.3. Precipitación

Este método consiste en poner la disolución de sal precursora y el soporte en una solución homogénea en compañía de un agente precipitante, generando así el anclaje del componente activo en la superficie del soporte.

2.9.4. Adsorción

En este método las especies iónicas de la disolución de la sal precursora son atraídos electrostáticamente hacia sitios activos sobre la superficie del soporte en suspensión generando un efecto de polarización lo cual favorece el anclaje del agente activo sobre el soporte.

Uno de los métodos no convencionales empleado en la última década es:

- Síntesis verde empleando extracto de plantas como agente reductor

2.9.5. Síntesis verde empleando agentes reductores

Los métodos convencionales para la obtención de catalizadores metálicos previamente descritos presentan varias limitaciones y problemas como: costos debido al uso de altas temperaturas de reducción en la etapa de activación; toxicidad debido al uso de agentes reductores como el borohidruro de sodio; el uso de hidrógeno inflamable durante el proceso; la tendencia a formar grandes aglomerados, lo cual propicia a una baja reactividad y eficiencia catalítica [38].

En consecuencia, es imperativo la incorporación de los principios de la química como el empleo de disolventes y agentes reductores "más amigables con el medioambiente" [39]. Recientemente, la síntesis verde basada en extractos de plantas con un alto contenido de antioxidantes además de otros compuestos bioactivos como: cetonas, aldehídos, polifenoles, cafeína, isoverbascósidos y carbohidratos [40]. Estos compuestos presentan efectividad en la reducción de metales y recubrimiento, lo cual facilita el desarrollo de una síntesis de nanopartículas metálicas.

Teniendo en cuenta todo lo antes mencionado, algunas de las ventajas que presenta la síntesis verde de catalizadores empleando extractos naturales son las siguientes [39][41]:

- Menor toxicidad del agente reductor en comparación a borohidruro de sodio
- Protección del catalizador mediante polifenoles prolongando su reactividad
- La valorización de productos naturales que han sido catalogados como desecho

- Alta solubilidad en agua, baja toxicidad y alta cantidad de nutrientes que pueden mejorar la biodegradación complementaria

2.10. Gobernadora como agente reductor

La gobernadora o *Larrea tridentata*, es un arbusto endémico de la zona norte del territorio mexicano en estados como: Coahuila, San Luis, Chihuahua, Durango, Sonora, zacatecas, baja California norte y sur, también se encuentra en el sureste de los Estados Unidos: en Arizona, California, Nevada, Nuevo México y Texas. La gobernadora tiene una longitud promedio de 1 a 3 metros de altura, sus hojas son brillantes con una gruesa capa resinosa, sus flores tienen cinco pétalos amarillos (Ver Figura 9). Las características más destacadas de la gobernadora son resistencia a la desecación y el olor intenso, además de desplazar otras especies de plantas [42]. Además de sus características medicinales debido a sus efectos antioxidantes, se ha empleado para tratar enfermedades como insuficiencia renal crónica, y piedras en la vesícula biliar, no obstante, en la actualidad existe poca información entorno a su potencial de hepatotoxicidad [18].



Figura 9. Gobernadora del valle de Mexicali a) arbusto; b) imagen magnificada de las flores y frutos de la gobernadora [42].

Previas investigaciones han evidenciado que la gobernadora posee propiedades antimicrobianas y antioxidantes [43], además de muchas aplicaciones en la medicina nativa americana. En cuanto a otros fitoquímicos presentes en la gobernadora se han logrado identificar ligandos, flavonoides y terpenos. En ese sentido, los flavonoides funcionan como agentes antimicrobianos, como protección de hervivoros, luz UV, y pérdida de agua, por lo cual son de vital importancia para supervivencia de este tipo de especie en ambientes desérticos [44].

Teniendo en cuenta todo lo antes mencionado, el uso de extracto de gobernadora debido a sus propiedades antioxidantes ha tomado interés en los últimos años. En consecuencia, en el estudio realizado por Sagaste *et al*, emplearon el extracto de gobernadora como agente antioxidante natural de biodiesel, encontrando que los agentes antioxidantes (reductores) aumentan la capacidad oxidativa del biodiesel [42].

En la investigación llevada a cabo por Martins et al, evaluaron el uso de metanol, etanol y cetona como solventes para la extracción de componentes bioactivos de la Gobernadora, encontrando que el uso de metanol como solvente mejora la extracción de compuestos como el ácido nordihidroguaiarético (NDGA), kaempferol y quercetina los cuales presentan poder antioxidante [19]. No obstante, el uso de metanol como solvente representa una problemática ostensible en la industria alimenticia y farmacéutica debido a su toxicidad.

2.11. Oxidación parcial del 5-HMF para la obtención de productos químicos de valor agregado.

La oxidación parcial de 5-HMF para la obtención de productos químicos de valor agregado se logra empleando Pt, Pd, Ru (metales nobles), temperaturas alrededor de 80-150 °C y presiones elevadas. Estas condiciones implican altos costos debido a la síntesis del catalizador, el consumo de energía debido a las altas temperaturas y presiones requeridas, que son perjudiciales para el medio ambiente. Como consecuencia, la oxidación selectiva de 5-HMF usando fotocatalisis bajo irradiación de luz visible es la mejor manera de obtener FDCA porque este método se realiza en condiciones suaves [4]. Sin embargo, el uso de benzotrifluoruro como solvente en algunos trabajos, junto con grandes tiempos de reacción, es un desafío para la mejora de esta tecnología. Por lo tanto, es importante proponer el uso de solventes ecológicos como el agua para la oxidación selectiva de 5-HMF y bajas presiones.

Teniendo en cuenta lo anterior, algunos investigadores se han centrado en el desarrollo de fotocatalizadores activos bajo luz visible al reducir la brecha de banda de los semiconductores, realizar diferentes dopajes con iones apropiados (metales o no metales) o hacer un compuesto con otro material [45]. En ese sentido el ZnO es un semiconductor de bajo costo con alta capacidad oxidativa, disponibilidad, estabilidad térmica, movilidad de electrones y banda ancha de

3,37 eV. Sin embargo, debido a su banda prohibida, el ZnO es fotoactivo solo bajo irradiación con luz ultravioleta, lo cual es costoso [9]. Por otro lado, el polipirrol (PPy) tiene propiedades eléctricas y ópticas tales como altos coeficientes de absorción de luz, alta movilidad de portadores de carga, excelente estabilidad y síntesis directa; PPy también ha demostrado tener una mejor actividad fotocatalítica con diferentes semiconductores en la oxidación del colorante azul de metileno [10].

2.12. El uso de ZnO/PPy como fotocatalizador en la oxidación parcial del 5-HMF

Actualmente, la síntesis de compuestos de ZnO/PPy ha sido reportada para una diversidad de usos. De acuerdo con Ovando et al. es posible sintetizar ZnO/PPy usando una microemulsión bicontinua para obtener nanopartículas de ZnO, seguido de una cubierta con polipirrol (PPy) para la eliminación del colorante azul de metileno (MB) bajo irradiación de luz visible [46]. Barkade et al. sintetizaron el PPy/ZnO utilizando ultrasonido asistido por polimerización en miniemulsión para la detección de gas licuado de petróleo [47]. Debido a la gran versatilidad de PPy, este polímero orgánico se ha utilizado con diferentes tipos de semiconductores.

En el trabajo de Duan et al., se propuso un mecanismo de degradación de colorantes orgánicos sobre el fotocatalizador PPy/Bi₂WO₆ bajo irradiación de luz visible. Establecieron que PPy disperso en la superficie de Bi₂WO₆ podría inhibir la recombinación de portadores de carga fotogenerados, lo que a su vez puede promover la separación de pares de electrones fotogenerados en Bi₂WO₆ [48]. Asimismo, Castillo-Reyes et al, sintetizó nanocompuestos de TiO₂/PPy mediante polimerización heterofásica en presencia de diferentes tensioactivos, y se descubrió que tanto el modo de polimerización como el tipo de tensioactivo tenían un fuerte efecto sobre la actividad fotocatalítica de los materiales [9]. Además, en investigación desarrollada por González et al, del grupo de investigación de catálisis y energía de la facultad de ciencias químicas de la

UANL, se sintetizó el ZnO/PPy empleando un método de precipitación con NaOH; para posteriormente ser usado en la eliminación fotocatalítica del tinte ácido violeta 7 en un reactor anular continuo bajo irradiación de luz visible, logrando una oxidación parcial del contaminante [11]. Otra de las ventajas que representa el uso de polipirrol es que su polimerización química es práctica para la producción a gran escala y de bajo costo [10].

2.13. Hidrogenación del furfural y 2-metilfurfural

En cuanto a la hidrogenación del furfural y el 2-metilfurfural, estudios previos han reportado diferentes tipos de materiales para la hidrogenación catalítica de 2-MF. Doung y col. utilizó Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃ y Cu/ZnO como catalizador para la hidrogenación en fase gaseosa de furfural que tiene una selectividad más baja a 2-MF a temperaturas inferiores a 180 °C, debido a la presencia de alcohol furfurílico [49]. Claus et al reportaron el uso de catalizadores como: Rh-Sn/SiO₂ y Ag/SiO₂ en la hidrogenación de furfural obteniendo una selectividad pobre a 2-MF (por debajo del 4%), encontrando que el uso de estos catalizadores suprime la formación de alcoholes como 1,5 pentanodiol y 1-pentanol [6]. Ren y col. informó un catalizador de Cu/ZnO en hidrogenación de furfural a 2-MF en un reactor continuo, que tiene alcohol furfurílico, 2-metiltetrahidrofurano y alcohol tetrahidrofurfurílico como intermedios. Las selectividades informadas a 2-MF y alcohol furfurílico a 160 ° C fueron 5 y 90%, respectivamente, encontrando que la temperatura de reacción es efectiva para mejorar la selectividad a 2-MF[50] [7].

2.13.1. Catalizadores de Pd y Fe en la hidrogenación de furfural

El Pd como catalizador monometálico se ha empleado como catalizador calificado en reacciones furfuralas debido a una fuerte interacción entre el metal y los enlaces π en el furfural que permiten una fácil absorción del anillo de furano [51]. Sin embargo, en términos de rendimiento catalítico, el catalizador

bimetálico ofrece un rendimiento más alto que los monometálicos. La adición de un segundo metal puede verse afectada en la reacción de la siguiente manera: aumentando la actividad catalítica, cambiando la selectividad y mejorando la estabilidad catalítica [52]. En general, los metales se depositan como óxidos o como mezclas de metales, lo que podría mejorar la reacción del estudio. El Pd en el núcleo central se puede sustituir aleando con metales como Cu y Fe, que reducen el costo del catalizador pero también mejoran la actividad catalítica [53].

En cuanto al desarrollo de catalizadores bimetálicos en el estudio desarrollado por Liu et al, desarrollaron catalizadores de Pt-Fe/Nanotubos de carbono para la hidrogenación de furfural a bicom bustibles; obteniendo un rendimiento del 87% para el alcohol furfurílico a las condiciones de 30 bares, 130°C y 5 horas de reacción [12]. A pesar de obtener un rendimiento cercano al 90%, la condición de altas presiones representa un costo energético considerable, por lo cual es de vital importancia promover reacciones que se lleven a presión atmosférica. En ese sentido, Dimas-Rivera et al sintetizaron nanopartículas de aleación de Pd-Fe sobre Al_2O_3 obtenido mediante impregnación húmeda para posteriormente usarlo como catalizador en la reacción de hidrogenación de 2-MF para la obtención de biocom bustibles a las temperaturas de 100, 150 y 200°C a presión atmosférica, encontrando que la aleación de Pd-Fe confirmada mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés), está estrechamente relacionada con una buena eficiencia de hidrogenación del 2-MF [6].

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA

Para poder alcanzar los objetivos propuestos en la presente trabajo se decidió dividir el proyecto en dos etapas; los detalles se describen a continuación:

3.2. Primera etapa:

La primera etapa consiste en la oxidación fotocatalítica del 5-HMF para la obtención de moléculas de alto valor agregado bajo irradiación de luz visible empleando ZnO/PPy como fotocatalizador. En consecuencia, a continuación se describe la de manera detallada metodología empleada:

3.2.1. Reactivos.

Los reactivos y materiales de la primera etapa del presente trabajo se describen a continuación:

En cuanto a reactivos, se utilizaron: 5-hidroximetilfurfural (ACS \geq 99%), 2,5-diformilfurano (Sigma Aldrich, 97%), 2,5-furandicarboxaldehído (Sigma Aldrich, 97%), ácido 5-formil-2-furoico y ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) como estándares para los métodos analíticos y reacciones en general. Se utilizó agua des ionizada como medio de reacción (150 mL). Todos los reactivos antes mencionados se emplearon así como se recibieron.

Por otra parte, en cuanto a materiales para llevar a cabo la fotorreacción se emplearon: 1 balón de tres bocas de 250 ml (usado como fotoreactor), magnetos para agitación, 1 foco LED marcha IPSA, plancha de calentamiento y

agitación, jeringas de 10 mL, probetas de 50 y 100 mL, viales de 5mL, termopares y una tarjeta de adquisición de datos de temperatura acoplada a una computadora.

3.2.2. Síntesis del ZnO/PPy

El fotocatalizador ZnO/PPy se sintetizó a partir de nanopartículas de ZnO mediante la precipitación con NaOH usando como precursor ZnCl_2 , y polipirrol como monómero. Los detalles del método se han descrito en una investigación previa desarrollada por González et al 2019.

3.2.3. Caracterización del ZnO/PPy, ZnO y PPy

En una investigación previa se caracterizó el compuesto ZnO/PPy mediante el uso de técnicas como: Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido por sus siglas en inglés (SEM), UV-Vis, Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y fisisorción de nitrógeno. En consecuencia, la presente investigación se centró en la caracterización de electrodos de trabajo de ZnO/PPy, ZnO y PPy para determinar sus propiedades electroquímicas, texturales (mediante SEM) y modos vibracionales característicos mediante el uso de espectroscopía Raman; con la finalidad de correlacionar su desempeño fotocatalítico con las propiedades del compuesto bajo irradiación de luz visible.

3.2.3.1. Voltametría cíclica (CV) y análisis Tafel

3.2.3.1.1. Fundamentos de voltametría cíclica

La voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es considerada como una de las herramientas más versátiles para determinar la actividad de compuestos antioxidantes. En ese sentido, proporciona información acerca de la cinética de transferencia electrónica, los potenciales redox de las especies electro activas y determinación de grupos funcionales de algunas mezclas complejas. Para llevar

a cabo la CV, se debe aplicar un estímulo de forma triangular sobre un electrodo estacionario sumergido en una disolución para obtener un diferencial de potencial desde un valor inicial (E_i) hasta un vértice de potencial (E_λ) sucesivo de un barrido inverso hasta obtener un potencial final (E_f) (ver Figura 10) [54]. En consecuencia, la corriente resultante (i) es monitoreada en función del potencial aplicado generando la curva de corriente vs potencial denotado como voltograma cíclico (ver Figura 11).

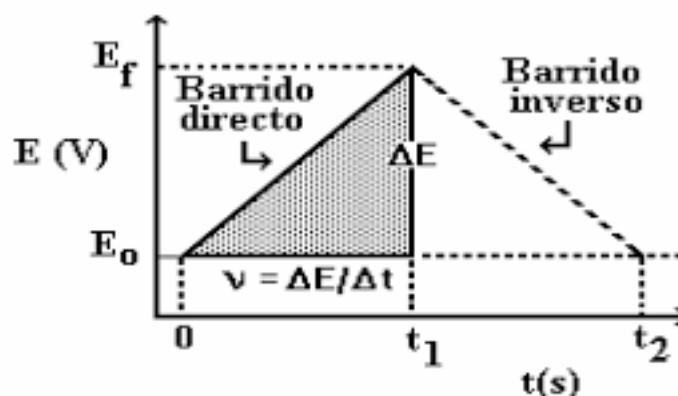


Figura 10. Señal triangular de estimulación del potencial en CV [54].

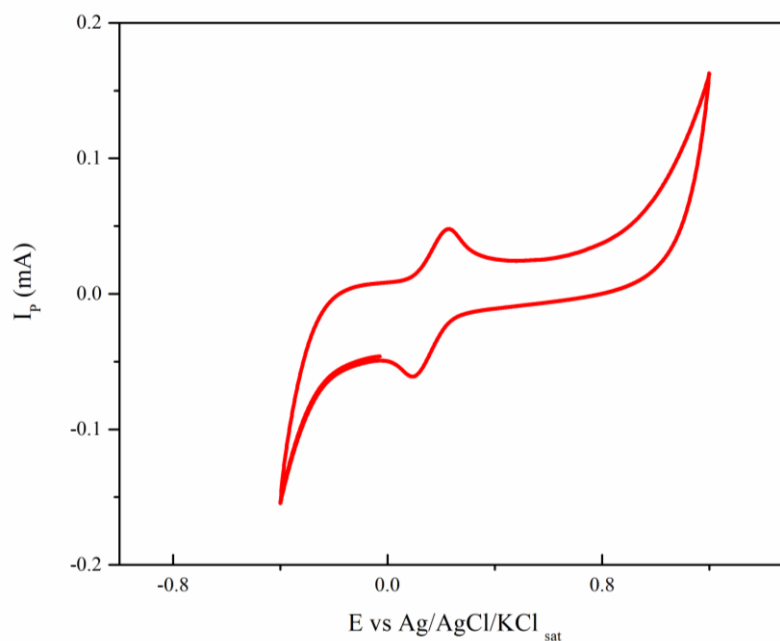


Figura 11. Voltograma cíclico de un electrodo de carbono.

A través de los picos registrados en el voltagrama cíclico de la Figura 11 es posible determinar los potenciales de oxidación mediante la comparación de diferentes compuestos antioxidantes como flavonoides, ácidos fenólicos y cinámicos [55].

3.2.3.1.2. Fundamentos de curvas de polarización

De manera general, los estudios de corrosión se basan en la corriente de corrosión (i_{corro}). No obstante, el análogo de corriente entre las reacciones de óxido-reducción en el potencial mixto (E_{corro}) impide la medición directa de i_{corro} , debido a que experimentalmente no es posible medir corriente alguna debido a la compensación externa de las intensidades de distinto signo [56].

En consecuencia, para estimar la corriente de corrosión es necesario inducir una perturbación externa que rompa la compensación externa antes mencionada. Esto se consigue mediante pruebas de polarización, en el cual se logra un desplazamiento del potencial del punto de equivalencia, facilitando la medición de la corriente total instrumentalmente. Las curvas obtenidas mediante la perturbación, evidencian la relación entre el potencial aplicado, y la densidad de corriente lo cual genera las curvas de polarización del sistema [56].

En la Figura 12 se observa el resultado de la perturbación mediante el uso de un potencial diferente el E_{corr} . Además, mientras más cercano es el valor de E a E_{corr} el valor de la corriente tiende a cero, por lo tanto se cumple que $i_t = i_a + i_c = 0$. Por otra parte, a pesar de que hay desviaciones de linealidad cercanas al E_{corr} , existen regiones lineales en la parte catódica y anódica entre el potencial y el logaritmo de densidad de corriente, dichas zonas son conocidas como regiones Tafel. En consecuencia, cuando se extrapolan los segmentos antes mencionados, y se interceptan con E_{corr} es posible determinar la i_{corr} [56].

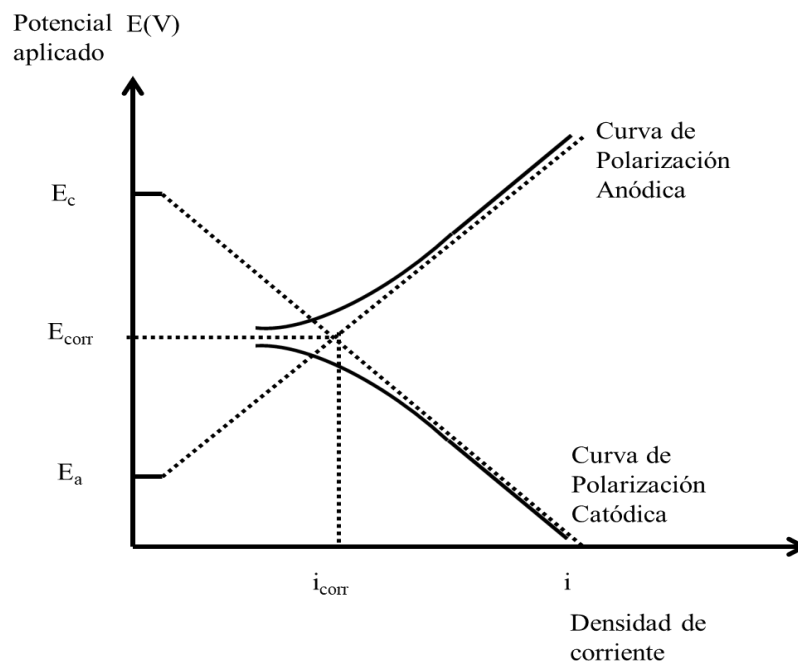


Figura 12. Curva de polarización [56] .

3.2.3.1.3. Descripción experimental de las técnicas electroquímicas

Se realizó la voltametría cíclica de los electrodos de trabajo de ZnO/PPy, ZnO y PPy bajo irradiación de luz visible con la finalidad de encontrar una diferencia notable entre la transferencia electrónica del compuesto ZnO/PPy, ZnO y PPy mediante la comparación de sus potenciales de los picos catódicos y anódicos.. Para realizar las caracterizaciones electroquímicas (voltametría cíclica y análisis de Tafel) se emplea un analizador electroquímico CHI812 (CH Instruments, Inc.; Austin, TX). Los experimentos se realizaron utilizando $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl, como electrolito de soporte, que contiene $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, como la pareja redox. En todos los casos, una celda estándar de tres electrodos compuesta por ZnO, ZnO/PPy y PPy como electrodos de trabajo, plata/cloruro de plata ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$) como referencia, y un alambre de platino como contraelectrodo (ver Figura 13).

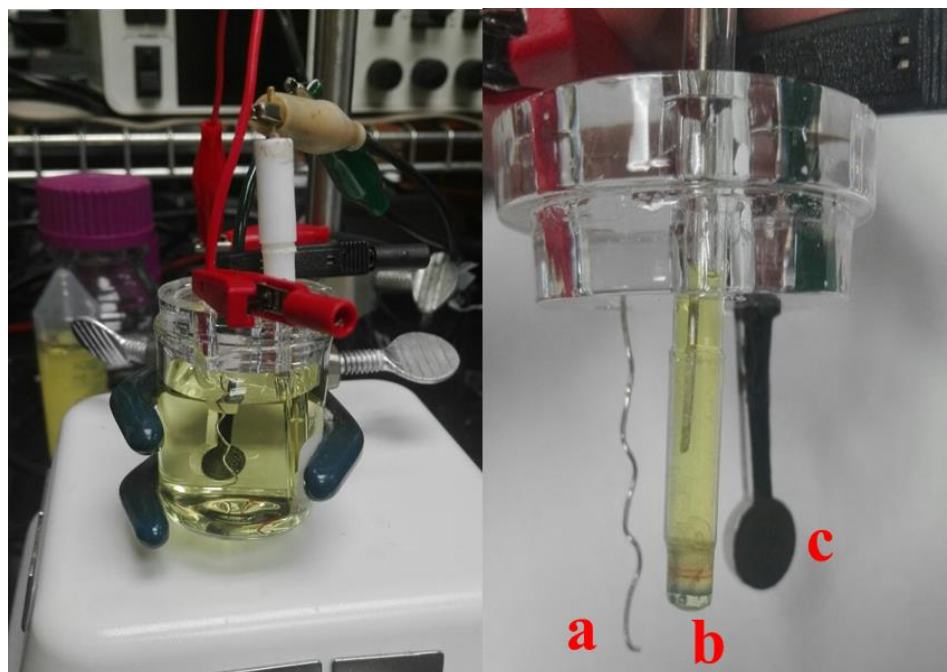


Figura 13. Celda electrolítica, a) alambre de platino b) Ag/AgCl/ KCl sat c) electrodo de carbono (electrodo de trabajo).

3.2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

3.2.3.2.1. Fundamentos del SEM

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es un análisis de tipo superficial, donde una muestra sólida es sometida a la incidencia de un haz de electrones angosto generados por un filamento, cuya interacción genera desprendimiento de electrones secundarios, retrodispersados, auger y rayos X de la superficie de la muestra (ver Figura 14), para posteriormente ser detectados en una pantalla cuyo patrón de barrido está sincronizado con la exploración de la superficie para crear una imagen que proporciona información de las formas y texturas. Asimismo, los rayos X generados tienen una longitud de onda particular que permite elucidar la composición química de la muestra [57].

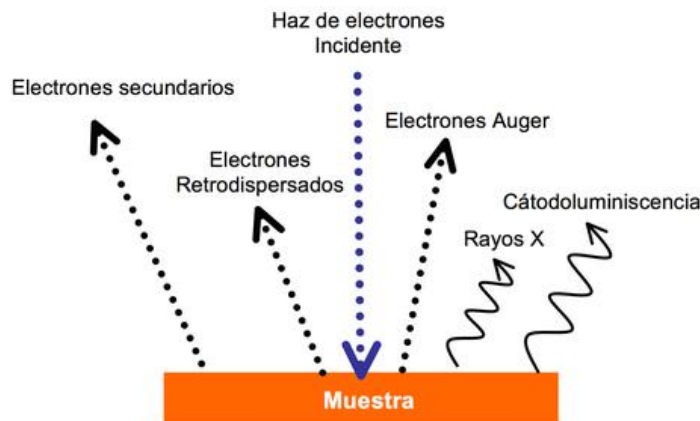


Figura 14. Esquema básico de los electrones generados a partir del haz de electrones incidente.

3.2.3.2.2. Descripción experimental de la técnica de SEM

El ZnO/PPy utilizado como electrodo de trabajo se caracterizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) para determinar la topografía de la superficie del electrodo de trabajo de ZnO/PPy (antes y después del recubrimiento en un papel de cromatografía pirolizado) utilizando JEOL JSM-6490LV (JEOL USA Inc, Peabody, MA, USA) junto con la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS). El instrumento se utilizó a 30 kV y 50 mA a una distancia de trabajo de 5 cm.

3.2.3.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman consiste en irradiar una muestra con radiación monocromática visible o infrarroja, como resultado se registra el espectro de radiación dispersada a un ángulo de 90° con una energía diferente de los fotones incidentes proporcionando información sobre la composición o características de un material. Dicho proceso, es conocido como dispersión inelástica o efecto Raman. En consecuencia, la espectroscopía Raman suministra información sobre las vibraciones intramoleculares e

intermoleculares que permiten comprender la red cristalina y la estructura molecular del material [57].

Según los principios de la mecánica cuántica la dispersión inelástica se define como la interacción de los fotones con una molécula que proporciona el desplazamiento de la misma a un estado de mayor energía. Así, dicho estado mayor de energía provoca que la molécula se relaje a un nivel de energía vibratorio diferente al de su estado inicial, generando un fotón de energía diferente. Como resultado, la diferencia de energía del fotón incidente y el fotón disperso se le conoce como cambio Raman (ver Figura 15) [58].

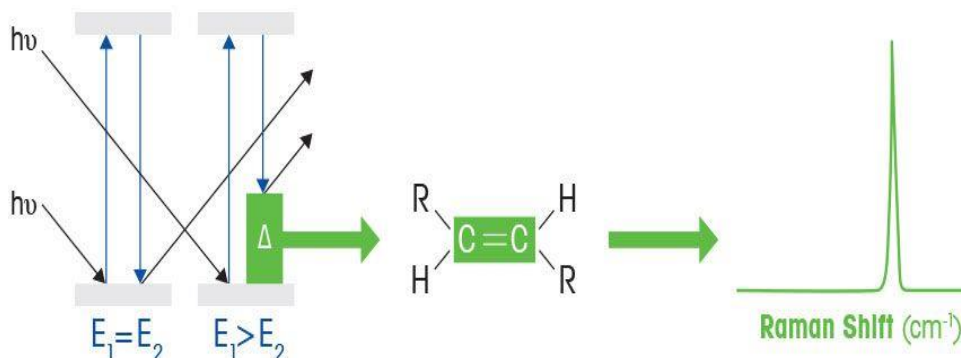


Figura 15. Esquema de principio Raman [58].

3.2.3.3.1. Descripción experimental de la técnica de Raman

Se realizó la espectroscopía Raman de marca B&W TEK INC a temperatura ambiente, con una longitud de onda de laser de 523 nm y una resolución de 3.5 cm⁻¹ para determinar los modos vibracionales característicos de los catalizadores: ZnO/PPy, ZnO y PPy para confirmar la formación del compuesto.

3.2.4. Preparación de electrodos

Para la caracterización electroquímica, se fabricaron cada uno de los electrodos de trabajo utilizando un papel de cromatografía (3MM) pirolizado sobre un sustrato de pexiglas en forma de electrodo (ver Figura 16). Para definir el área

de contacto se pintó la parte superior del electrodo con pintura de plata para el potenciostato (ver Figura 17). Posteriormente, para evitar la filtración de agua del electrodo al cableado se recubrió con parafin entre la parte circular y la base rectangular para posteriormente ser se revestidos con ZnO/PPy, nanopartículas de ZnO y PPy siguiendo la metodología reportada por Giuliani et al.[59]

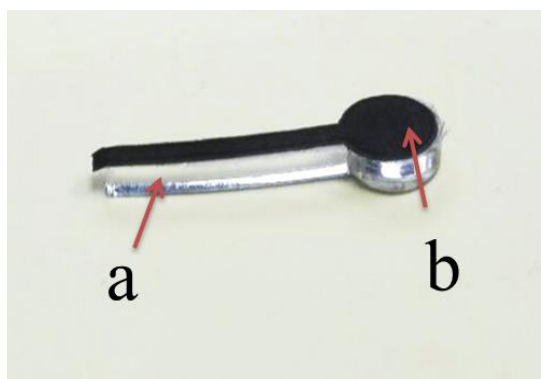


Figura 16. Electrodo de papel carbonoso a) Plexiglas, b) Papel carbonoso.

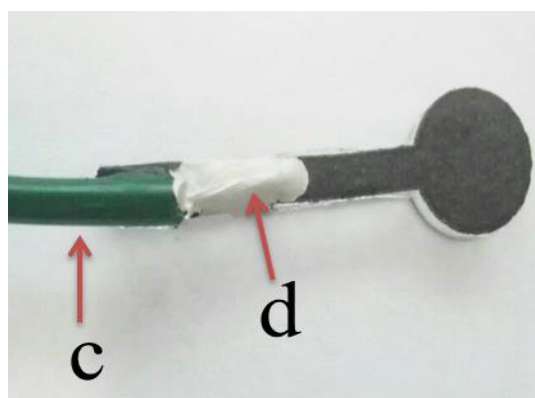


Figura 17. Electrodo con cableado c) cable de potenciostato, d) pintura de plata.

3.2.5. Oxidación fotocatalítica de HMF

La reacción fotocatalítica se realizó en un matraz pyrex de 3 bocas de 250 mL (ver Figura 18). La solución de HMF junto con el compósito de ZnO/PPy fue irradiada por una luz de diodos emisores de luz (LED) marca IPSA (IPSA Intercontinental de Productos S.A. de C.V., México), cuyo espectro de emisión

es de 450 nm con una intensidad de 102 W/cm². Mediante el uso de un agitador magnético a 1100 revoluciones por minuto (RPM) se garantizó la homogeneidad de la solución de reacción. La reacción se realizó en condiciones suaves (medio acuoso, temperatura y presión atmosférica). La concentración inicial utilizada de 5-HMF y el catalizador fue de 8 mM y 50 mg, respectivamente. El volumen inicial de suspensión dentro del fotorreactor fue de 150 mL, y el aire extra-seco se burbujeo desde el fondo del reactor con un flujo de 65 mL/min. Antes de iniciar la reacción, la mezcla se dejó en agitación durante 30 min en la oscuridad para alcanzar el equilibrio termodinámico de adsorción-desorción. Luego se encendió la luz LED de 15-watts, se tomaron muestras de alícuotas de 0.5 mL a diferentes tiempos y luego se filtraron para eliminar el fotocatalizador. Los productos líquidos de la reacción fueron analizados por un cromatografía líquida de alta resolución modelo YL9900 (YL Instrument Co. LTD., Anyang, Korea del Sur). Para la cromatografía líquida se usó una columna C18 (200 × 4.6 nm) para separar los compuestos furánicos. Para el cálculo de conversión y selectividad se emplearon las Ecuaciones (1) y (2), respectivamente:

$$\text{Conversión (\%)} = 100 * \left(\frac{\text{moles HMF}_{\text{inicial}} - \text{moles HMF}_{\text{final}}}{\text{moles HMF}_{\text{inicial}}} \right) \quad (1)$$

$$\text{Selectividad (\%)} = 100 * \left(\frac{\text{moles } X_{\text{producida}}}{\text{moles HMF}_{\text{inicial}} - \text{moles HMF}_{\text{final}}} \right) \quad (2)$$

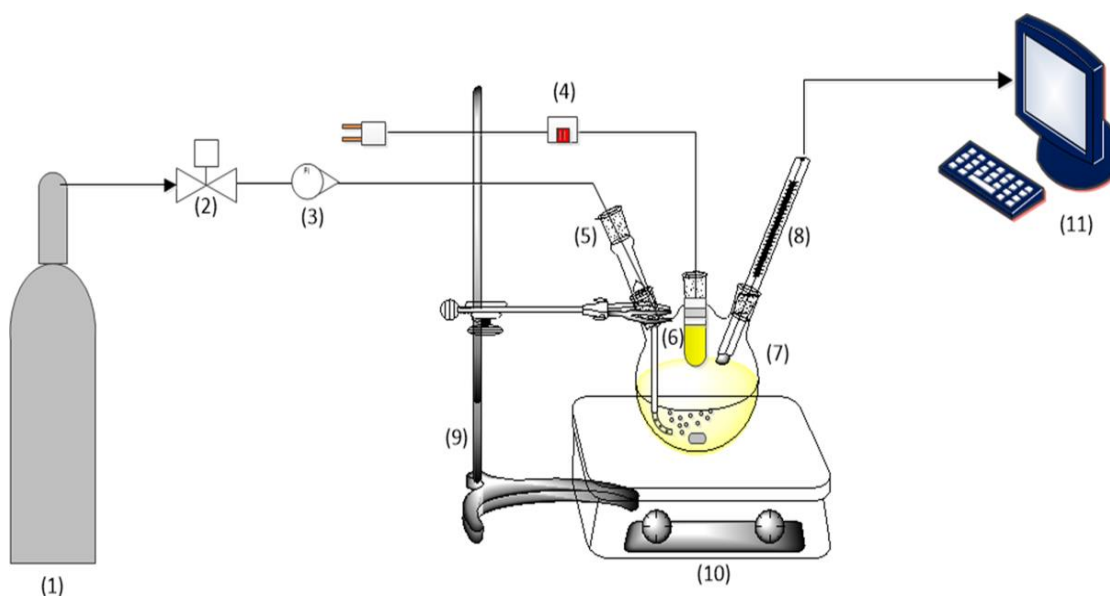


Figura 18. Esquema fotocatalítico: (1) cilindro de aire, (2) válvula de aire, (3) flujómetro, (4) interruptor, (5) acople de gas, (6) foco led, (7) reactor de tres entradas, (8) termocupla tipo K, (9) soporte, (10) plancha agitadora, (11) computadora para adquisición de datos de temperatura.

3.2.6. Seguimiento de los productos de reacción de la fotooxidación del 5-HMF a FDCA mediante cromatografía líquida de alta resolución.

3.2.6.1. Cromatografía Líquida de alta resolución

La cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés) es un método efectivo para la separación y análisis de compuestos de mezclas complejas en fase acuosa. A diferencia de la cromatografía de gases, la fase móvil del HPLC se encuentra en fase líquida, y cuya función es llevar las mezclas complejas hasta la fase estacionaria que generalmente es un sólido e inmiscible. Dependiendo de la interacción y afinidad de algunos de los compuestos de la mezcla con la fase móvil se pueden generar fuerzas de dispersión de London, interacciones dipolo, puentes de hidrógeno entre otras. La diferencia de afinidad da como resultado diferencias en tiempos de separación, lo cual facilita la identificación de los compuestos de interés [60]. En la Figura 19, se observa un diagrama básico de un HPLC.

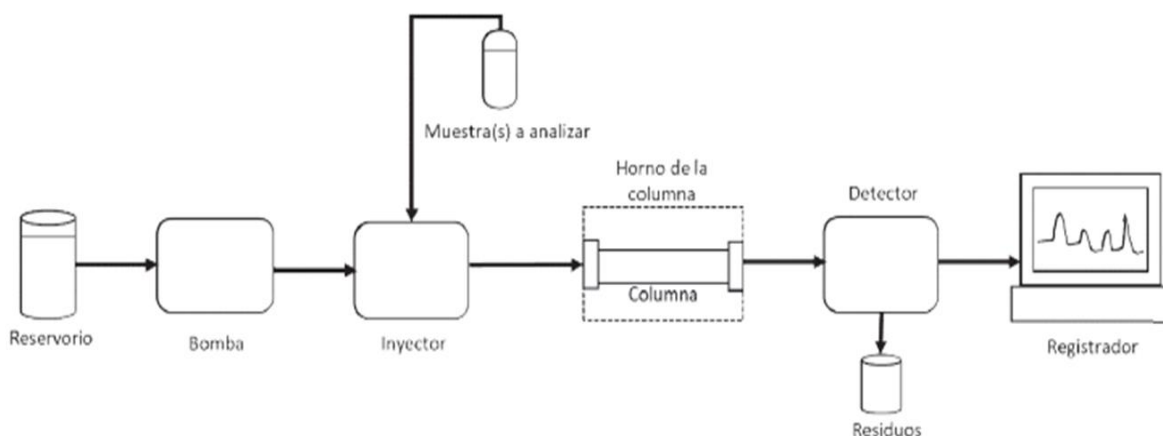


Figura 19. Diagrama básico del HPLC [60].

3.2.6.2. Metodología de seguimiento con HPLC

Para seguir los productos de reacción de la fotooxidación del 5-HMF se empleó un instrumento de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El HMFCA, DFF y HMFCFA se separaron mediante una columna C18 (200 x 4.6 mm). La temperatura de la columna fue de 25 °C. Los productos fueron detectados por un detector UV a 270 nm. La fase móvil estaba compuesta de acetonitrilo y agua con una relación volumétrica de 55:45, y un flujo de 1.0 mL/min. Los tiempos de retención de ácido fórmico y furanos: HMFCA, HMF y DFF fueron 1.4, 1.7, 2.8 y 3.7 min, respectivamente.

3.2.7. Estudio cinético de la fotooxidación del HMF a FDCA utilizando ZnO/PPy como catalizador.

Para realizar el estudio cinético de la fotooxidación del HMF a FDCA se llevaron a cabo las pruebas fotocatalíticas a las temperaturas de 25, 35 y 40°C (bajas temperaturas). Se evaluaron bajas temperaturas en la oxidación fotocatalítica ya que las altas temperaturas en fase acuosa (agua como disolvente) se reduce el oxígeno molecular disuelto; causando la recombinación del par de electrón-hueco, y evitando la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ reduciendo su eficiencia

[28][29]. El pH se ajustó a 7.8 durante la foto-oxidación. Una vez obtenidos los datos experimentales se ajustaron a un modelo cinético de primer orden que considera pasos reversibles y en serie en la oxidación del HMF a FDCA. En la Figura 20, se observa el esquema de reacción propuesto:

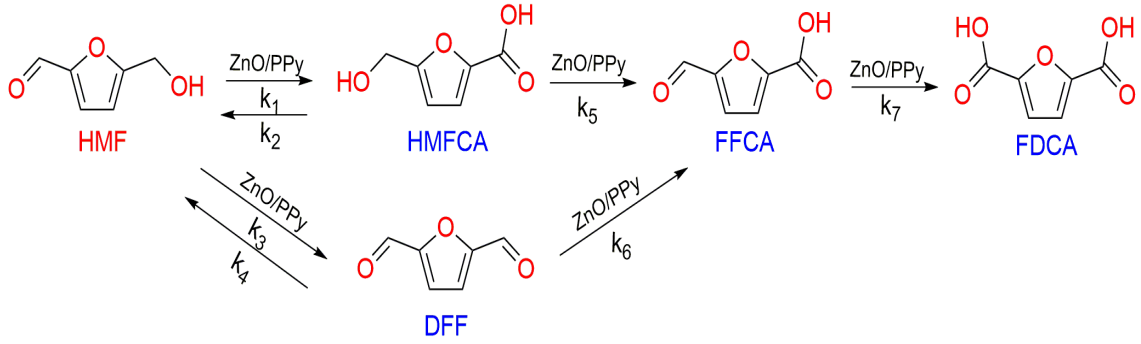


Figura 20. Esquema de reacción propuesto para la oxidación parcial del 5-HMF.

Para el 5-HMF, la tasa de reacción fue descrita por la Ecuación (3), donde el signo negativo expresa la reducción de 5-HMF como reactivo, dC_{HMF}/dt es la variación de concentración de 5-HMF con el tiempo y C_{HMF} corresponde a la concentración de 5-HMF en un momento arbitrario.

$$\frac{dC_{HMF}}{dt} = -(k_1 + k_3)C_{HMF} + k_2C_{HMFCFA} + k_4C_{DFF} \quad (3)$$

Las constantes cinéticas, k_1 , k_3 corresponden al consumo de 5-HMF para producir HMFCFA y DFF, respectivamente. Las concentraciones de estos intermediarios dados se dan suponiendo reacciones rápidas en equilibrio. Las constantes cinéticas k_2 y k_4 se atribuyen al paso reversible de consumo de HMFCFA y DFF para formar HMF. Por lo tanto, las velocidades de reacción HMFCFA, DFF, FFCA y FDCA se muestran a continuación

$$\frac{dC_{HMFCFA}}{dt} = -(k_2 + k_5)C_{HMFCFA} + k_1C_{HMF} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{DFF}}{dt} = -(k_4 + k_6)C_{DFF} + k_3C_{HMF} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{FFCA}}{dt} = -k_7C_{FFCA} + (k_5C_{HMFCFA} + k_6C_{DFF}) \quad (6)$$

$$\frac{dC_{FDCA}}{dt} = k_7C_{FFCA} \quad (7)$$

La solución de ecuaciones diferenciales se resolvió discretizando las ecuaciones (3) a (7) utilizando el software MATLAB® y utilizando el comando $f_{\text{minsearch}}$ como función de optimización para ajustar los datos experimentales al modelo propuesto, con el fin de determinar los parámetros cinéticos. Para utilizar el comando $f_{\text{minsearch}}$, es necesario definir una función objetivo (F) para reducir la diferencia entre la concentración de los datos experimentales y el modelo propuesto. La función objetivo se definió de la siguiente manera en la Ecuación (8):

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n 100 * \left| \frac{C_{\text{modelo},i} - C_{\text{experimental},i}}{C_{\text{experimental},i}} \right|}{n} \quad (8)$$

Donde $C_{\text{modelo}, i}$ corresponde a la concentración teórica del componente i , $C_{\text{experimental}, i}$ es la concentración experimental del componente i y n es el número de datos experimentales, para este caso n es igual a 30 debido al número de datos experimentales y al tiempo de reacción. Luego de ajustar el modelo a las tres temperaturas de reacción (25, 30 y 40°C) se procedió a calcular las constantes cinéticas, para posteriormente determinar sus energías de activación mediante el uso de la ecuación de Arrhenius.

3.2.8. Bombeo catalítico molecular en la reacción de fotooxidación

Debido a la limitación que representa el equilibrio químico entre reactivos y productos, la comunidad científica ha propuesto alejar los sistemas físicos del equilibrio agregando energía para perturbar un sistema físico a una condición de estado-estable diferente al equilibrio químico para lograr un cambio positivo en la velocidad de reacción o conversión [61]. En un sistema de catalizador, es posible conducir en las rutas directas o reversibles seleccionando un material catalítico o un método de estímulo que imponga una oscilación de superficie, incluidas la frecuencia y la amplitud. Para estudiar el comportamiento de HMFCa y DFF como productos intermedios de la oxidación de 5-HMF, se realizó una analogía para el sistema de reacción catalítica unimolecular

mediante el análisis de la entalpía de reacción superficial. Se utilizó la relación de Brønsted-Evans-Polanyi (BEP), ya que todos los estados de energía para un sistema catalítico se expresan como una relación lineal entre la pendiente α y β mostrada en la Ecuación (9):

$$E_{a,sr} = \alpha \Delta H_{sr} + \beta \quad (9)$$

Donde $E_{a,sr}$ es la energía de activación de la reacción superficial; ΔH_{sr} es el calor de reacción en la superficie; α es la constante de proporcionalidad BEP y β es el desplazamiento BEP. Para el presente estudio se utilizaron los valores típicos de α y β para un reactor batch, que son 0.6 y 24 para α y β , respectivamente. Para interpretar un sistema de reacción general para el potencial de bombeo molecular catalítico, se analizaron los calores de reacción en el diagrama de energía propuesto por Ardagh et al., Para reacciones directas [62].

3.3. Segunda etapa:

La segunda etapa consistió en hidrogenación de furfural y 2-MF empleando catalizadores basados en Pd-Fe/Al₂O₃ obtenidos mediante síntesis verde y convencional para la obtención de biocombustibles como el pentanol. En consecuencia, a continuación se describe la de manera detallada metodología empleada para el desarrollo de la segunda etapa.

3.3.1. Reactivos.

Los reactivos y materiales de la segunda etapa se describen a continuación:

Para llevar a cabo la síntesis de los catalizadores bimetálicos Pd-Fe/Al₂O₃. Se emplearon sales precursoras de Pd (NO₃)₂ y Fe (NO₃)₂ • 9H₂O. Además de los reactivos: 2-metiltetrahidrofurano, 2-metilfurfural, penteno, 2-pentanona, pentanal, 2-butanona, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-butanol y alcohol furfuril fueron

adquiridos en Sigma Aldrich (Milwaukee, WI, EE. UU.). La γ -alúmina comercial (CATALOX, SBa-200), empleada como soporte, fue donada por Sasol Chemicals (USA). La gobernadora (*Larrea tridentata*) se obtuvo de un mercado local del área metropolitana de Monterrey, Nuevo León, México.

3.3.2. Preparación del extracto de *Larrea tridentata*

Para la extracción de los agentes reductores de la gobernadora se siguió la metodología reportada por Elizondo et al como sigue: La gobernadora se lavó y seco a temperatura ambiente para posteriormente añadir 30 g de *Larrea tridentata* (tallos y hojas) a 100 ml de etanol a 70 ° C durante 30 minutos a 500 rpm de agitación hasta alcanzar un pH de 5. El extracto obtenido se filtró utilizando una microfibr de vidrio de 110 mm de diámetro y luego se centrifugó a 3400 rpm durante 15 minutos hasta obtener una solución de color verde oscura característica de los agentes fitoquímicos de los aceites extraídos (ver Figura 21).

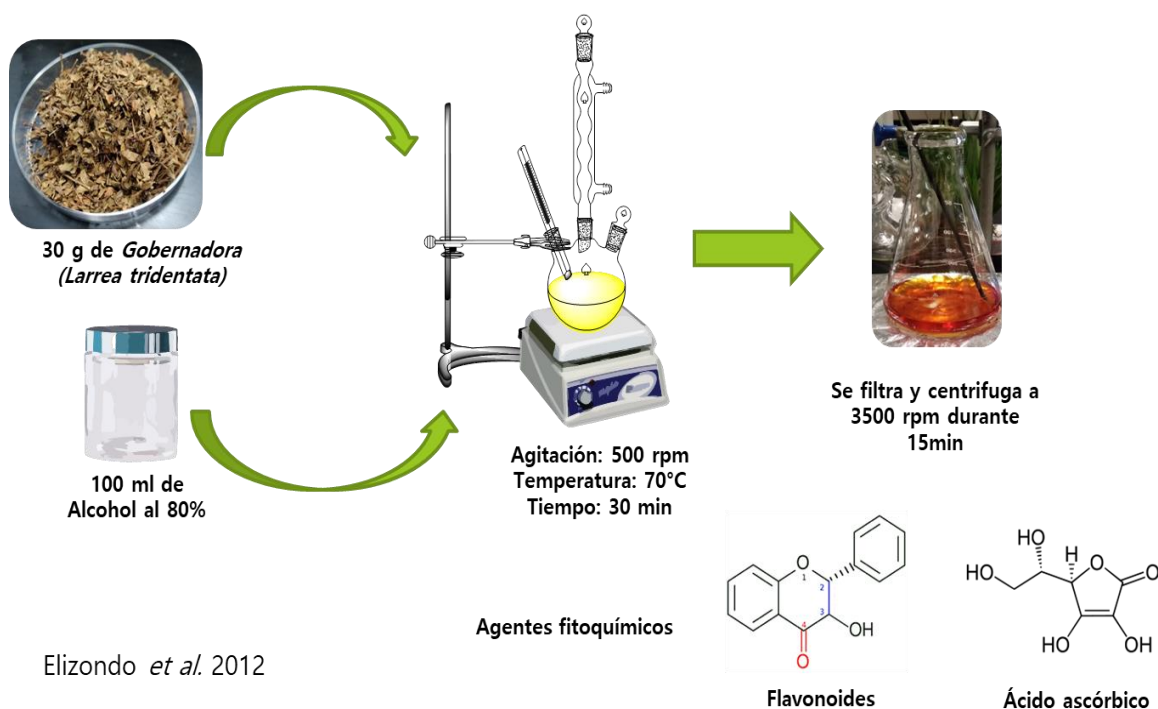


Figura 21. Esquema de extracción de agentes reductores de la gobernadora.

3.3.3. Síntesis verde del catalizador bimetálico PdFe/Al₂O₃ empleando extracto de Gobernadora como agente reductor.

Los catalizadores bimetálicos de Pd-Fe soportados sobre alúmina se prepararon mediante un método verde usando un extracto de *Larrea tridentata* como agente reductor natural con 1 y 5% en peso de Pd-Fe bimetálico (3: 1) como carga según lo propuesto por el estudio de Dimas et al., en la apertura del anillo del 2-MF a alcoholes [2]. Para la presente investigación, los catalizadores obtenidos por este método se codificaron como 1-5% Pd-Fe/Al₂O₃ green, respectivamente. Por lo tanto, el catalizador bimetálico con 5% de Pd-Fe (3: 1) de carga metálica se sintetizó de la siguiente manera (ver Figura 22):

En un matraz esférico de 250 ml, se calentaron 100 ml de Fe (NO₃)₂•9H₂O (6 mM) hasta alcanzar 70°C, luego se agregaron gota a gota 15 ml de extracto de Gobernadora y se agitó durante 30 min para obtener una solución bien mezclada. Seguidamente, se agregaron gota a gota 100 ml de la sal precursora de paladio PdCl₂ (14 mM) junto con 15 ml de extracto de *Larrea tridentata*, y finalmente se agregaron 4.3 g de γ -alúmina comercial (CATALOX, SBa-200) empleada como soporte con agitación constante de 700 rpm a 70 ° C durante 24 h. El sólido obtenido se filtró y se lavó con etanol y agua destilada tres veces con el fin de eliminar el exceso de extracto, luego se secó 24 a 110 °C.

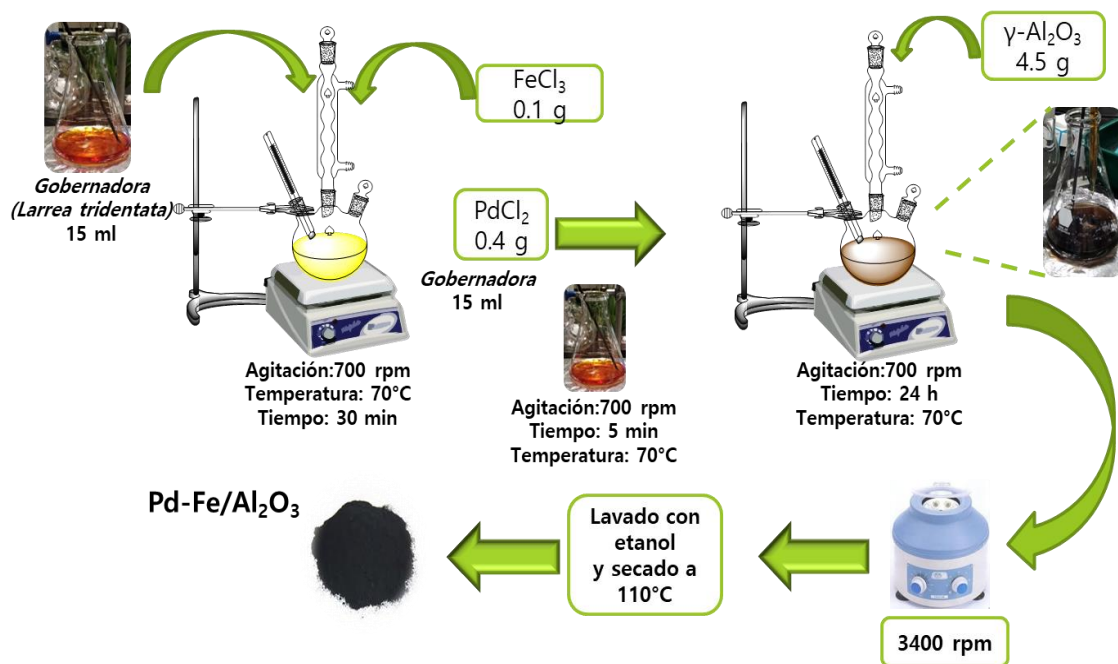


Figura 22. Proceso de síntesis verde del catalizador bimetálico 5%PdFe/Al₂O₃ empleando extracto de gobernadora como agente reductor.

3.3.4. Síntesis del bimetálico Pd-Fe/Al₂O₃ mediante el método de impregnación húmeda.

Para la síntesis del catalizador bimetálico Pd-Fe soportado sobre alúmina con 1 y 5% de carga metálica mediante el método de impregnación húmeda se emplearon como sales precursoras Fe(NO₃)₂•9H₂O y PdCl₂, y γ-alúmina comercial (CATALOX, SBa-200) como soporte. Para llevar a cabo la síntesis se siguió la metodología reportada por Dimas et al., como sigue (ver Figura 23): Se disuelven las sales precursoras de Fe y Pd en 50 ml de agua des-ionizada con una agitación de 600 rpm, seguidamente se le agrega el soporte (alúmina) y se deja en agitación durante 24 h. Posteriormente, se filtra y se lava el catalizador con agua des-ionizada para después ser secado a 110°C durante 24h, seguidamente se calcina el catalizador a 500°C con rampas programadas durante 4 horas. Por último, el catalizador es reducido con temperatura a 450°C e hidrógeno gaseoso durante 1 hora previo a la reacción. Los catalizadores obtenidos mediante esta ruta de síntesis se codificaron como 1-5% Pd-Fe/Al₂O₃ convencional.

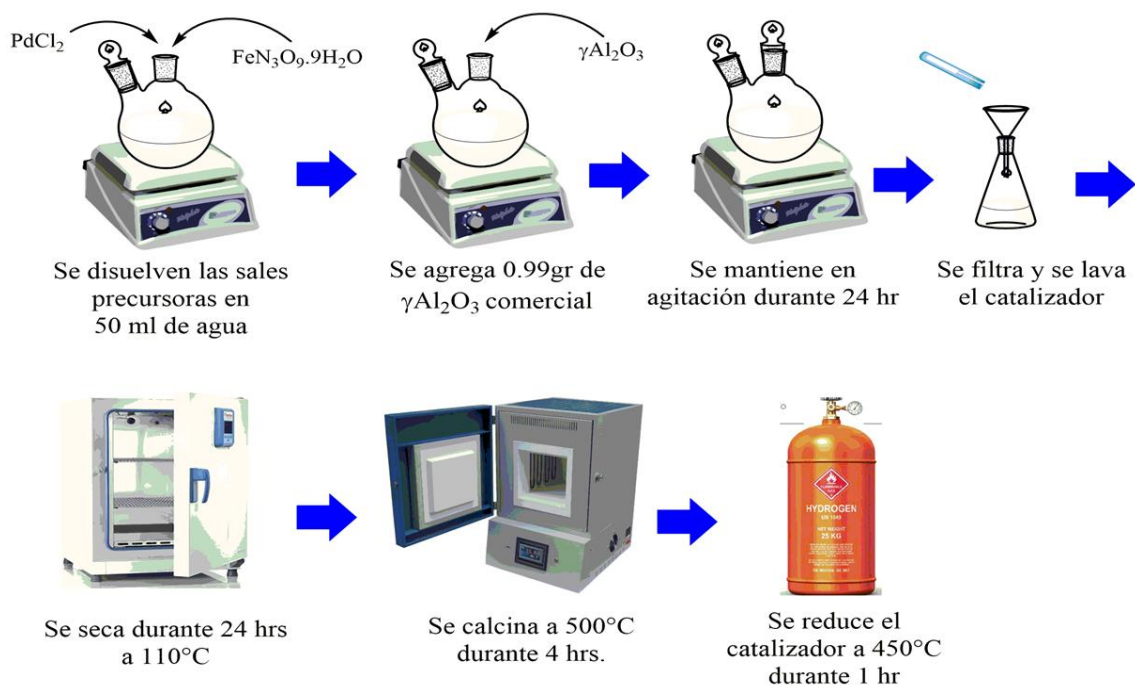


Figura 23. Proceso de síntesis del bimetálico 5%PdFe/Al₂O₃ mediante impregnación húmeda y reducción a temperatura empleando H₂ gaseoso.

3.3.5. Caracterización de los catalizadores bimetálicos PdFe/Al₂O₃ obtenidos mediante síntesis verde e impregnación húmeda (síntesis convencional)

Los catalizadores de Pd-Fe/Al₂O₃ al 1 y 5% de carga obtenidos mediante síntesis convencional y verde se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para determinar los grupos funcionales representativos de Pd-Fe/ Al₂O₃. Difracción de rayos X (DRX) para dilucidar las fases cristalinas características del bimetálico Pd-Fe y el soporte de Al₂O₃ presentes en los catalizadores. Fisioción de N₂ para determinar las propiedades de texturales de los catalizadores. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) para determinar la morfología y corroborar una posible formación de aleación del Pd-Fe. Reducción a temperatura programada (TPR) con hidrógeno para determinar la temperatura a la cual se debe reducir los catalizadores bimetálicos para favorecer la formación de la aleación Pd-Fe. Pruebas electroquímicas como

voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) e impedancia para determinar la resistencia a la transferencia electrónica de los catalizadores bimetálicos.

3.3.5.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

3.3.5.1.1. Fundamentos de la técnica de FTIR

Mediante la espectroscopia infrarroja es posible estudiar la emisión de energía radiante proveniente de la interacción entre un material de interés y la radiación. La técnica IR tiene en cuenta las vibraciones rotacionales de las moléculas ocasionadas por una diferencia del momento bipolar al adsorber fotones en el rango energético del IR. Como resultado, algunos enlaces químicos tienen movimientos vibracionales característicos para un enlace atómico, y una concentración de enlaces determinada, es decir que cada compuesto tiene un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos [63]. Las longitudes de onda para distintos rangos de infrarrojo se muestran en la tabla 1

Tabla 1. Rangos de longitudes de onda.

Rangos de longitudes de onda en el infrarrojo	
Infrarrojo	cm ⁻¹
Lejano	10 a 650
Medio	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

3.3.5.2. Descripción experimental de la técnica de FTIR

Los catalizadores de Pd-Fe/Al₂O₃ al 1-5% obtenidos mediante síntesis convencional y verde se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para determinar los grupos funcionales representativos de Pd-Fe/Al₂O₃ empleando un espectrofotómetro de infrarrojo medio de marca Nicolet TM 6700 (Thermo Scientific, Waltham, MA, EE.UU) con reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés).

3.3.5.3. Difracción de rayos X (DRX)

3.3.5.3.1. Fundamentos de la técnica de DRX

La difracción de rayos X es una técnica que permite elucidar las fases cristalinas de muestras sólidas que presenten cristalinidad. Para llevar a cabo la difracción de rayos X se hace incidir la muestra sólida con haz de rayos X, si la muestra sólida presenta cristalinidad generará una dispersión coherente que puede ser descrita mediante la ley de Bragg, la cual permite la predicción de la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre los haces de rayos X dispersados por el cristal [57]. La ley de Bragg relaciona el ángulo de incidencia θ , su longitud de onda y distancia entre planos cristalinos mediante la Ecuación 10.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (10)$$

Los materiales cristalinos están constituidos por una serie de planos paralelos con una distancia denotada como: distancia interplanar. Dicha periodicidad entre planos al ser irradiados con rayos X presentan interferencias constructivas en función del ángulo 2θ dando como resultado intensidad y perfiles de picos [57].

3.3.5.3.2. Descripción experimental de la técnica de DRX

Para dilucidar las fases cristalinas características de los bimetálicos Pd-Fe (posible aleación) y Al_2O_3 presentes en los catalizadores de Pd-Fe/ Al_2O_3 obtenidos mediante síntesis verde y convencional se llevó a cabo la DRX empleando un difractómetro de rayos X Siemens, modelo D5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operado a 35 kV y 25 mA en el rango de 2θ de $2\text{--}50^\circ$ a $0.02^\circ/\text{min}$ con un tiempo de paso de 4 s. Por otra parte, para el cálculo de tamaño de cristalito promedio se empleó la ecuación de Scherrer (ver Ecuación 11):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11).$$

Donde el tamaño del cristalito se denota por D en nm, λ representa la longitud de onda de la radiación (0.154 nm), β es el ancho a la altura promedio del pico de difracción comúnmente conocido como FWHM (Full Width at Half Maximum) que se traduce a ancho completo a la mitad del máximo y θ es el ángulo del pico en el patrón XRD. Las unidades de β y θ deben estar en radianes.

3.3.5.4. Fisisorción de Nitrógeno

La técnica de fisisorción de nitrógeno consiste en la absorción de nitrógeno en un material sólido bajo ciertas condiciones de presión y temperatura que permiten la formación de una interface, cuya capa adsorbida puede eliminarse mediante una simple evacuación. Para llevar a cabo esta técnica, se mide el volumen de nitrógeno adsorbido o desorbido en el equilibrio a 77°K como una función de la presión relativa (P/P_0) donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 es de saturación en el equilibrio. Este tipo de método fue descrito por Brunauer, Emmet y Teller (BET) [64]. Por otra parte, los tipos de isothermas obtenidos mediante esta técnica presentan un tipo de clasificación según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) (ver Figura 24).

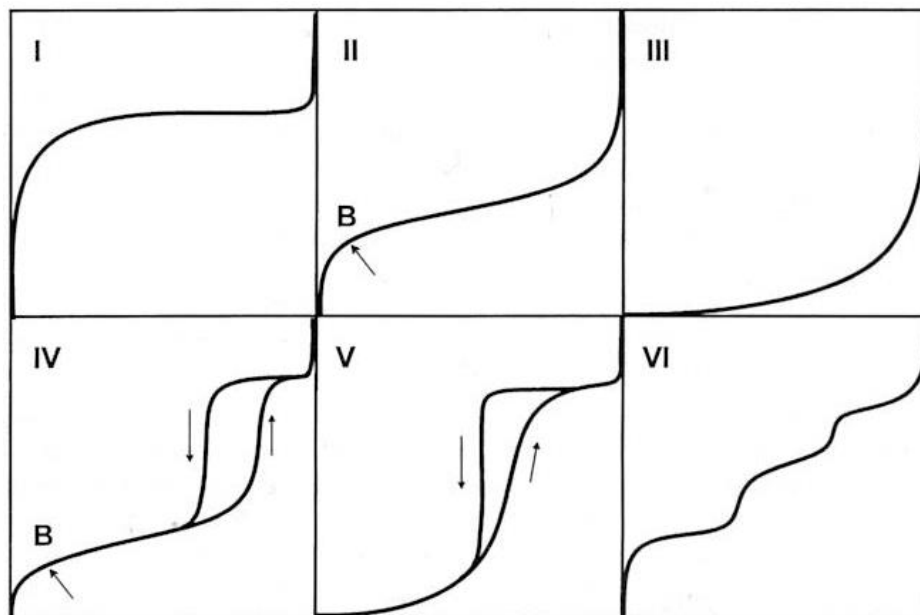


Figura 24. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

Teniendo en cuenta lo observado en la Figura 24, la isoterma tipo I corresponde materiales con diámetros de poro de 2nm, las isothermas tipo II y III corresponden a materiales con diámetros de poro mayor a 50 nm, las isothermas tipo IV y V presentan fenómenos de condensación de nitrógeno en los poros y un cambio en la geometría del proceso de adsorción, este tipo de comportamiento se conoce como fenómeno de histéresis. Por último, la isoterma tipo VI es característica de un material ultra-microporoso [64].

3.3.5.5. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

3.3.5.5.1. Fundamento de la técnica de HR-TEM

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución permite estudiar la estructura interna de materiales sólidos, es decir las propiedades micro y nanoestructurales de los materiales. Mediante el empleo de la técnica de HR-TEM se obtienen imágenes como resultado de la interacción de los electrones como radiación con el material sólido en estudio [65]. En algunas ocasiones, las

imágenes obtenidas son producto de los de fenómenos de interferencia o de dispersión incoherente, es decir que la onda de electrones incidente sufre cambios después de incidir en el material de interés (Ver Figura 25)

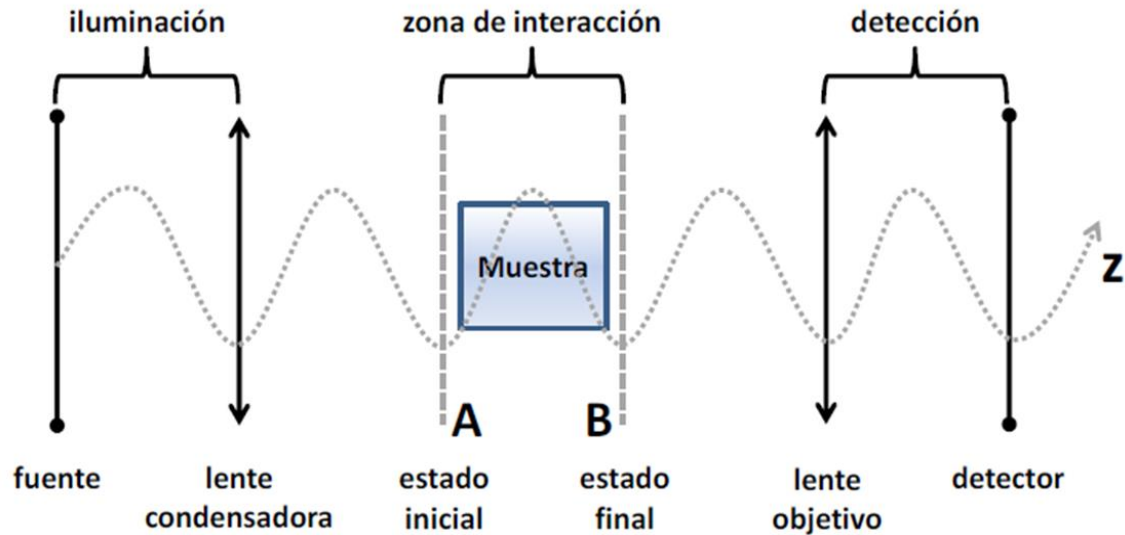


Figura 25. Proceso de transmisión de electrones [66].

Como resultado de la incidencia del haz de electrones sobre la muestra se generan diversas señales debido a la dispersión elástica o inelástica (ver Figura 26). Dichas señales facilitan la obtención de imágenes de alta resolución y de difracción de electrones [65].

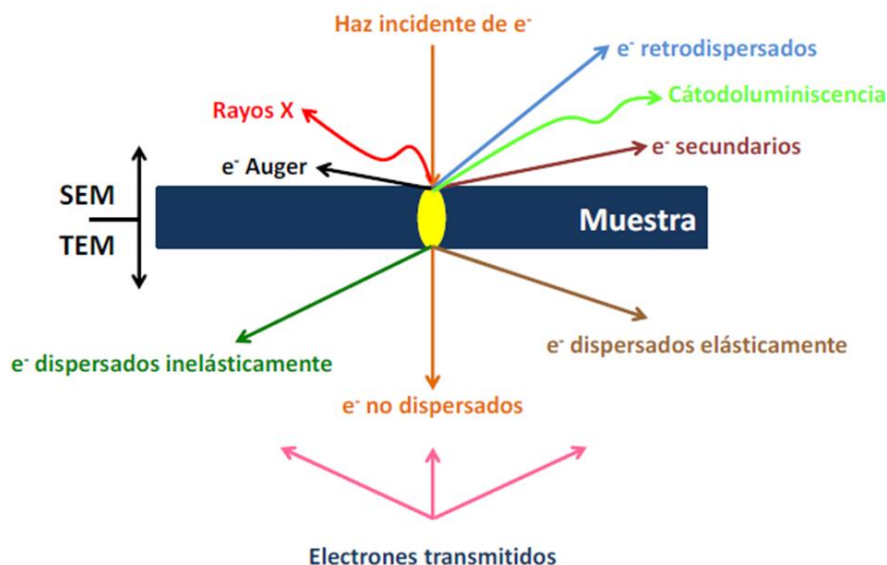


Figura 26. Señales generadas por el haz de electrones incidente [66].

3.3.5.6. Reducción a temperatura programada

En la reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés) el catalizador es calentado a una rampa definida, mientras una mezcla de gas reductor (hidrógeno) y gas inerte (argón) fluye a través del sistema. Generalmente la técnica de TPR es empleada para la caracterización de óxidos metálicos y óxidos mixtos metálicos. Mediante dicha técnica es posible determinar el número y tipo de especies reducibles presentes, temperatura de reducción e interacciones metal-soporte.

3.3.5.6.1. Descripción experimental de la técnica de TPR

La reducción de temperatura programada se logró empleando una corriente de H_2/Ar al 10% (como gas reductor) a una velocidad de flujo de 20 ml/min, una velocidad de calentamiento de $30^\circ C/min$ de $45^\circ C$ a $900^\circ C$ y aproximadamente 50 mg de catalizador. Para cada ensayo se realizó un pretratamiento de catalizador, siguiendo la metodología reportada por Rivera et al. La cantidad de

agotamiento de hidrógeno se controló mediante un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés).

3.3.5.7. Hidrogenación de furfural para obtención de biocombustibles

La hidrogenación de furfural a biocombustibles se realizó en un reactor de flujo tubular con salida atmosférica. El catalizador se peletizó y se tamizó a un tamaño de 250-355 μm , luego se colocó en el centro del reactor tubular de acero inoxidable entre dos capas de lana de cuarzo colocadas verticalmente dentro de un horno eléctrico como se ve en la Figura 1. Con el fin de asegurar la estabilidad del catalizador, previo a la hidrogenación, el catalizador se redujo en una atmósfera de hidrógeno industrial con un flujo de 60 mL/min durante 60 min a 450 ° C. La reacción de hidrogenación se llevó a cabo a 120, 170, 220 y 270°C, el furfural líquido se vaporizó en una cámara a 105°C para posteriormente ser arrastrado hacia el reactor mediante el paso de hidrógeno con un flujo de 60 mL/min (ver Figura 27). EN consecuencia, para mantener la temperatura de las líneas del sistema de reacción y evitar la condensación del furfural se emplearon cintas de calentamiento en todo el sistema. Los productos gaseosos se analizaron mediante cromatografía de gases (GC, modelo HP5890 Serie II). Se emplearon 200 mg de catalizador para cada experimentación.

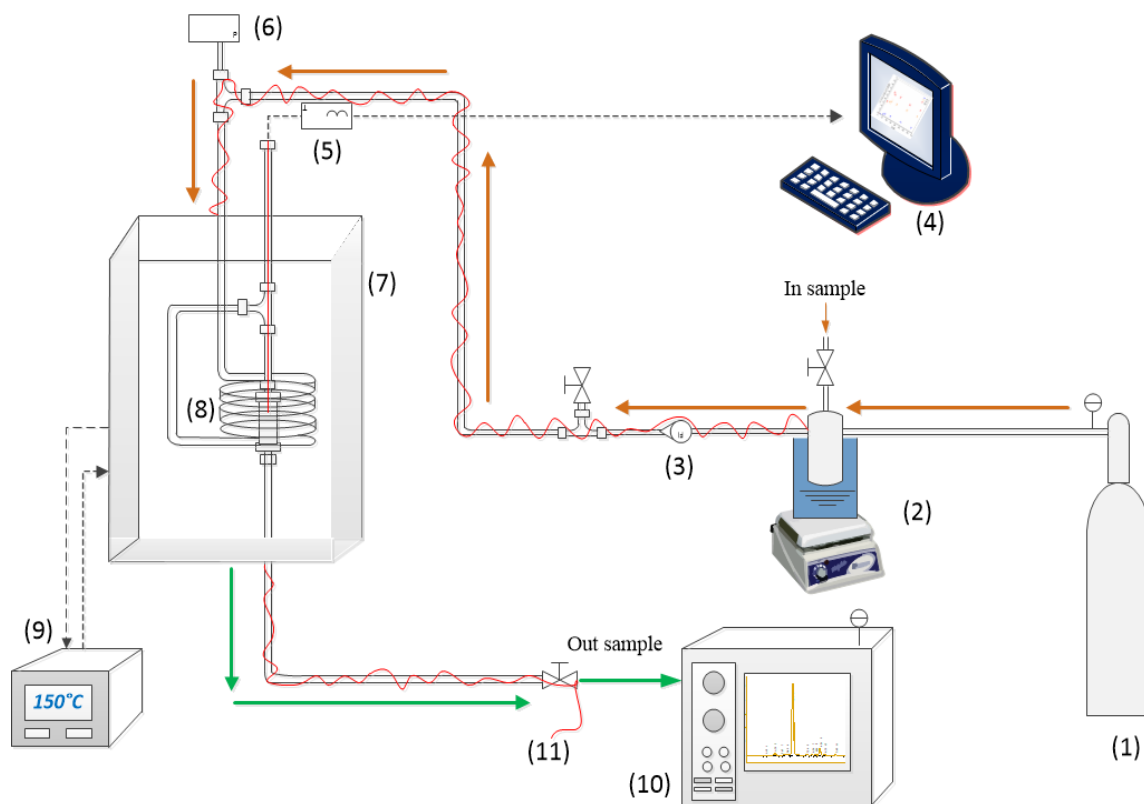


Figura 27. Esquema de reacción de hidrogenación: (1) cilindro de hidrógeno (línea industrial), (2) sistema de evaporación junto con la válvula de entrada de furfural, (3) medidor de flujo, (4) computadora de adquisición de datos de temperatura, (5) tarjeta de temperatura adquisición de datos con termopar, (6) medidor de presión, (7) horno tubular, (8) reactor de lecho fijo, (9) controlador de temperatura del horno tubular, (10) cromatógrafo de gases y (11) cinta de calentamiento.

3.3.5.8. Seguimiento de los productos de la reacción de hidrogenación de furfural mediante cromatografía de gases (GC)

3.3.5.8.1. Fundamento de la técnica de Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una potente técnica de separación, determinación e identificación de compuestos vaporizados como consecuencia de la interacción de la muestra con una fase móvil y una estacionaria contenida en una columna. La aparición o elución de los compuestos separados se lleva a

cabo mediante el uso de una fase móvil que puede ser un gas inerte (helio), un líquido o fluido súper crítico. Por otra parte, la fase móvil inmisible se mantiene fija en la columna. Los compuestos que son fuertemente atraídos por la fase móvil presentan tiempos de retención altos, a diferencia de los compuestos con bajo peso molecular los cuales migran o salen más rápidamente. En consecuencia, las diferentes velocidades de migración de los compuestos generan diferentes señales en el cromatograma, lo cual facilita la identificación y determinación de los compuestos presentes en mezclas complejas [57]. En la Figura 28, se muestran los componentes básicos de un cromatógrafo de gases.

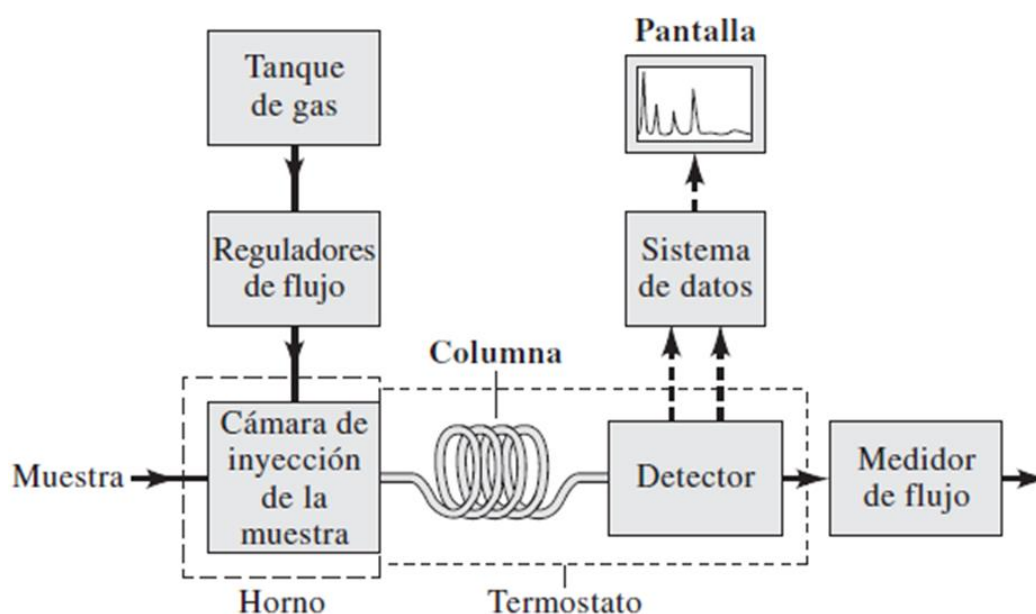


Figura 28. Componentes básicos de un cromatógrafo de gases [57].

3.3.5.8.2. Descripción experimental de la técnica de cromatografía de gases

Los productos gaseosos se analizaron mediante cromatógrafo de gases (GC, modelo HP5890 Serie II) equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna DB-624, 30 m x 0,5 mm DI 3,0 μ m (AGILENT).

3.3.5.9. Identificación de compuestos fenólicos presentes en la Gobernadora mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

3.3.5.9.1. Descripción experimental de la técnica de HPLC.

Para identificar los compuestos fenólicos encargados de llevar a cabo la reducción de las sales metálicas se empleó un instrumento de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) modelo YL9900 (YL Instrument Co. LTD., Anyang, South Korea). Los compuestos fenólicos como: Ácido clorogénico, ácido caféico, ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico se separaron mediante una columna C18 (200 x 4.6 mm). La temperatura de la columna se estableció en 30 °C. Los agentes fitoquímicos fueron detectados por un detector UV a 280 y 330 nm. La fase móvil estaba compuesta de acetonitrilo y agua con un 1% en volumen de ácido fórmico, y un flujo de 1.0 mL/min durante 40 minutos. Los tiempos de retención de los compuestos fenólicos fueron: Ácido clorogénico, ácido caféico, ácido *p*-cumárico y ácido ferúlico son, 6.93, 7.32, 8.22 y 8.61 min, respectivamente.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados y discusión de la primera etapa.

4.2. Caracterización del catalizador ZnO/PPy

4.2.1. Topografía superficial de los electrodos de trabajo

Se obtuvieron micrografías electrónicas de barrido para evaluar la superficie de los electrodos de trabajo producidos mediante la pirólisis de papel de cromatografía 3MM cuyas fibras tienen $8 \pm 2 \mu\text{m}$ de diámetro. La figura 29. Muestra ejemplos representativos de las estructuras obtenidas antes y después del recubrimiento con ZnO/PPy. La imagen también muestra la estructura de la fibra celulósica.

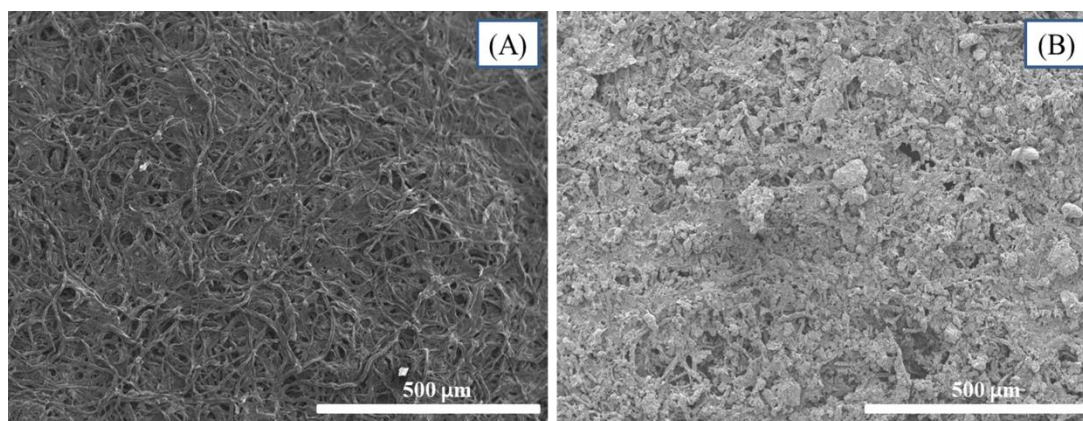


Figura 29. Micrografía SEM del ZnO/PPy como electrodo de trabajo (A) antes del recubrimiento (B), después del recubrimiento.

Además, se puede observar en las micrografías SEM, el electrodo de trabajo Figura 29 (A) muestra una densa red de fibras de celulosa entrelazadas con poros anchos para permitir la deposición del compuesto ZnO/PPy. En la Figura 29 (B) se observa que el electrodo de trabajo se encuentra bien revestido sobre la superficie de las fibras de celulosa con el compuesto de ZnO/PPy, donde parte del compuesto se encuentra unido a las fibras de celulosa. Sin embargo, se notó un tamaño de partícula diferente, presumiblemente debido al subsecuente colapso del compuesto de ZnO/PPy. Este resultado concuerda con la investigación desarrollada por Ghule et al., donde se recubrieron nanopartículas de ZnO en papel pirolizado [67]. Aunque existe algunas aglomeraciones del compuesto ZnO/PPy, fue posible obtener picos y curvas redox bien definidos en voltamétrica cíclica y de curvas de Tafel, respectivamente bajo irradiación de luz visible, como consecuencia a la dispersión del ZnO/PPy alrededor del área efectiva del electrodo.

4.2.2. Espectroscopía de Raman

Se realizó la espectroscopia Raman de ZnO/PPy, ZnO y PPy para estudiar la interacción de enlace de los materiales. La Figura 30, muestra los modos vibracionales característicos del ZnO a 305, 427, 543 cm^{-1} [68]. El modo de vibración a 305 cm^{-1} se atribuye al espectro Raman de segundo orden debido a los fonones de límite de zona de ZnO hexagonal. La banda ubicada en 427 cm^{-1} se asigna al fonón óptico no polar E2 de la fase wurtzita del ZnO y el pico en 543 cm^{-1} se puede atribuir al modo A1 (LO) de ZnO hexagonal. Asimismo, la banda ubicada en 1109 cm^{-1} , asignada a la aparición de estas bandas sugiere que durante la síntesis una cantidad de surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS) permaneció en el ZnO y no pudo ser eliminado por las etapas de lavado y secado. Resultados similares han sido reportados por Ovando-Medina et al. [46], donde el uso de SDS como tensioactivo durante la síntesis de ZnO no afectó su actividad fotocatalítica.

Por otra parte, para el PPy puro, se encuentran presentes dos bandas principales ubicadas en 1332 y 1556 cm^{-1} , la primera representa el modo de deformación del anillo (anillo), el segundo se asigna a una vibración mixta $\nu\text{C}=\text{C}$ y anillo interno $\nu\text{C}-\text{C}$ [69]. Los picos ubicados en 913 y 1028 cm^{-1} se asignan a la deformación del anillo bipolaron y la vibración $\text{C}-\text{C}$ simétrica polaron. El espectro Raman para el ZnO/PPy (línea continua) muestra un desplazamiento a bajo número de onda del modo de estiramiento de $\text{C}=\text{C}$ de 1565 a 1556 cm^{-1} y de 1343 a 1332 cm^{-1} debido a la incorporación de ZnO en la matriz polimérica del PPy [70]. La banda situada en 1773 cm^{-1} podría atribuirse al modo vibracional de estiramiento del enlace $\text{C}=\text{N}$ característico del anillo PPy [71]. La línea continua en la Figura 30 de ZnO/PPy presenta las bandas principales de ZnO y PPy, lo que indica que las nanopartículas de ZnO están bien recubiertas con PPy. Además, los picos del compuesto ZnO/PPy se desplazan ligeramente a valores más bajos; este comportamiento se puede atribuir a un fuerte enlace interfacial de ZnO y PPy, característico de una interfaz estable que estimula la transferencia de electrones y fomenta la formación de un par electrón-hueco bajo luz visible [71]. También, las intensidades más altas para ZnO/PPy que ZnO y PPy podrían atribuirse a la dispersión de resonancia Raman debido a que la longitud de onda de excitación del láser corresponde al estado excitado de ZnO/PPy [72]. Los resultados implican que el ZnO/PPy puede presentar actividad en el rango de luz visible [10].

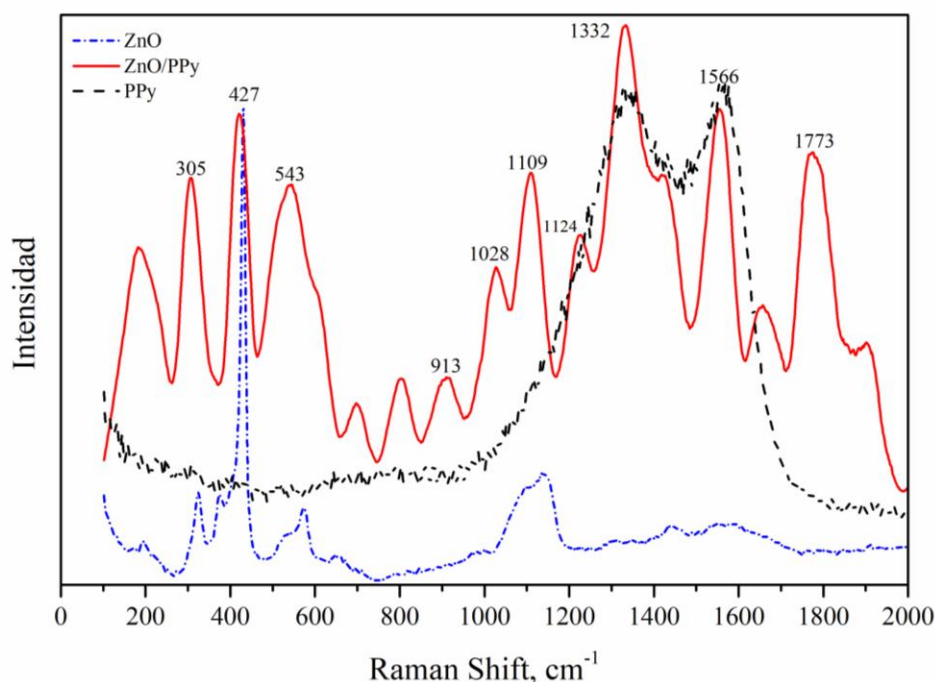


Figura 30. Espectro Raman del compuesto ZnO/PPy, nanopartículas de ZnO y PPy.

4.2.3. Voltametría cíclica

Se empleó voltametría cíclica (CV) para estudiar los comportamientos electroquímicos del ZnO/PPy, ZnO y PPy bajo iluminación de luz visible con el fin de comprender el papel de PPy como fotosensibilizador para transferir electrones a ZnO, mejorando la eficiencia fotocatalítica de ZnO/PPy. En la Figura 31 se observan los voltagramas cíclicos (en un rango de potencial de -0.2 V a 1.0 V) en los cuales se observan picos redox bien definidos para la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y la oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Además, se observa claramente que la corriente redox y que la separación pico a pico aumentaron para el compuesto ZnO/PPy en comparación con ZnO, y ligeramente bajo para el PPy, lo que indica que el ZnO/PPy presenta una rápida transferencia de electrones debido a la matriz PPy. En consecuencia, la presencia de ZnO desplazó los potenciales de los picos catódicos y anódicos del PPy a valores más bajos [73]. Este resultado sugiere que la matriz polimérica de polipirrol actúa como fotosensibilizador estable donando electrones a la banda de conducción de ZnO a través de la interfaz compuesta lo que reduce la brecha

de banda prohibida del ZnO y extiende su rango de absorción a la luz visible, permitiendo la generación del par electrón-hueco, para posteriormente reaccionar con el agua y el oxígeno disuelto para formar el radical hidroxilo y evitando su recombinación. En consecuencia, las especies OH generadas pueden oxidar la molécula 5-HMF a FDCA u otras moléculas de alto valor como: HMFA, DFF y FFCA [10][74].

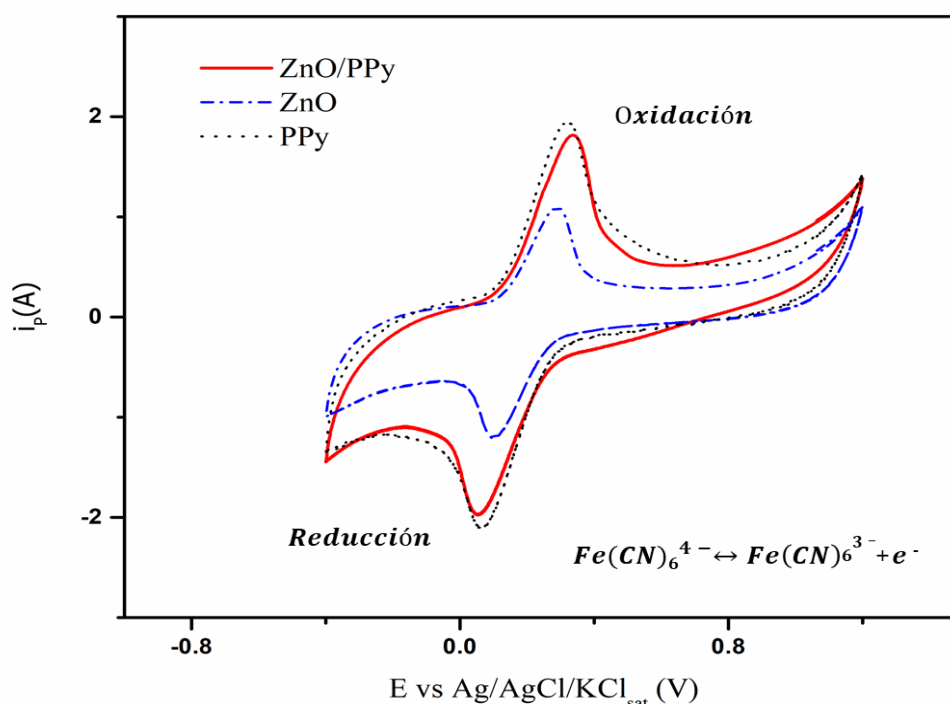


Figura 31. Voltamperimetría de diferentes electrodos en una solución de 1.0 mM $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ y 1.0 M KCl con una velocidad de escaneo de 10 mV s^{-1} bajo irradiación de luz visible: ZnO/PPy (línea continua), (b) ZnO (puntos con guión), y PPy (puntos).

4.2.4. Caracterización de Tafel

La Figura 32 muestra la evaluación de las reacciones que ocurren en el electrodo de trabajo (ZnO/PPy, ZnO y PPy) bajo luz visible a través de la densidad de corriente intercambiada (J_{corr}), la cual se determinó extrapolando las porciones lineales de las regiones Tafel anódica y catódica a sus puntos de intersección por líneas rectas. Los valores de J_{corr} para ZnO/PPy, ZnO y PPy

son $1.71\text{E-}05$, $8.25\text{E-}06$, and $5.13\text{E-}06 \text{ A/cm}^2$ respectivamente. A valor más alto de J_{corr} para ZnO/PPy muestra una mayor reactividad, lo que significa que ZnO/PPy produce una tasa de reacción más alta que el ZnO y PPy por separado, demostrando una transferencia de electrones más rápida, y sugiriendo que el PPy actúa como sensibilizador de electrones y donante en los fotocatalizadores compuestos facilitando la aceptación de electrones fotoinducidos generado a partir de la irradiación de luz [9]. Este resultado coincide con los resultados obtenidos con la espectroscopia Raman y la voltametría cíclica de las Figuras 30 y 31, respectivamente, como resultado de una fuerte interacción de ZnO y PPy que reduce el ancho de banda prohibida del ZnO, dicha reducción de banda se demostró en un trabajo anterior utilizando UV-Vis [11]. Por lo tanto, este comportamiento permite la adsorción del fotón de la irradiación de la luz; resultando en una mayor respuesta de fotocorriente en la caracterización electroquímica.

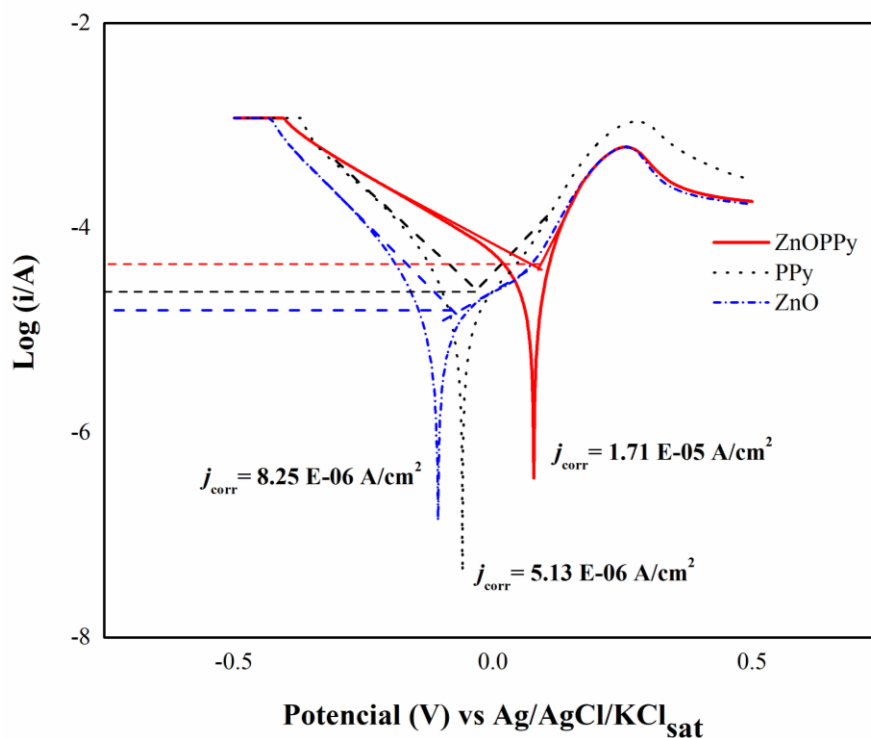


Figura 32. .Curvas de polarización de Tafel a 25°C bajo irradiación de luz visible y densidad de corriente intercambiada (J_{corr}) para ZnO/PPy, ZnO y PPy.

Teniendo en cuenta la mencionada discusión sobre las curvas de polarización CV y Tafel, para este trabajo el proceso fotoelectroquímico se controló mediante transferencia de electrones. Como consecuencia, es posible inferir que la interacción de PPy y ZnO se debe a que el polaron de plasma superficial una oscilación colectiva de ondas electromagnéticas y electrones libres en la interfaz entre ZnO y la matriz polimérica del PPy [75]. Esto significa que la inyección de carga de electrones excitados plasmónicamente de PPy a ZnO redujo la diferencia de energía entre el nivel de energía orbital molecular (HOMO) más alto ocupado de PPy como polímero donante y el nivel de energía orbital molecular sin ocupar más bajo (LUMO) de ZnO como receptor evitando la recombinación del par de electrón-hueco [75].

4.3. Óxidación fotocatalítica del 5HMF hacia productos de valor agregado.

La Figura 33 presenta la oxidación fotocatalítica de 5-HMF, empleando ZnO/PPy como fotocatalizador en un reactor batch a diferentes temperaturas: 25, 35 y 40 °C (bajas temperaturas) con el fin de dilucidar el efecto del catalizador sobre la oxidación 5-HMF. La evaluación de la oxidación fotocatalítica del 5-HMF a bajas temperaturas en fase acuosa (agua como solvente) se debe que a altas temperaturas, es decir 60°C en adelante, se reduce el oxígeno molecular disuelto causando la recombinación del par de electrón-hueco, evitando la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ lo cual reduce la eficiencia del proceso [76][77]. El pH se ajustó a 7.8 durante la foto-oxidación. Según los resultados, la conversión de 5-HMF es mayor a medida que aumenta la temperatura de reacción; la conversión máxima fue del 30% a 40 °C y 360 min de reacción. En ese sentido, se observó una rápida conversión de HMF durante los primeros 50 min, para estabilizarse en aproximadamente el 30%. La Figura 34 muestra que los principales productos químicos de alto valor agregado detectados por HPLC a partir de la oxidación de 5-HMF fueron HMFCa, DFF, FFCA y FDCA con selectividades de 55, 12.4, 0.4 y 30.4%, respectivamente a 25 °C. Se presume que la alta selectividad hacia HMFCa a

bajas temperaturas está relacionada con el pH de 7.8 el cual favorece la ruptura de los enlaces C-H en los grupos CHO a través de la oxidación de 5-HMF [84]. La selectividad a HMFCa, DFF y FDCA disminuyó a 35 y 40 °C, debido a una posible formación de productos de ruptura del anillo furánico como el ácido levulinico y otras especies. Aunque la selectividad a la FDCA disminuye con la temperatura, sigue siendo alta a 35 y 40 °C; este comportamiento se debe a que el FDCA es el último químico de alto valor agregado obtenido de la oxidación parcial de 5-HMF antes de que se produzca la abertura del anillo furánico [78].

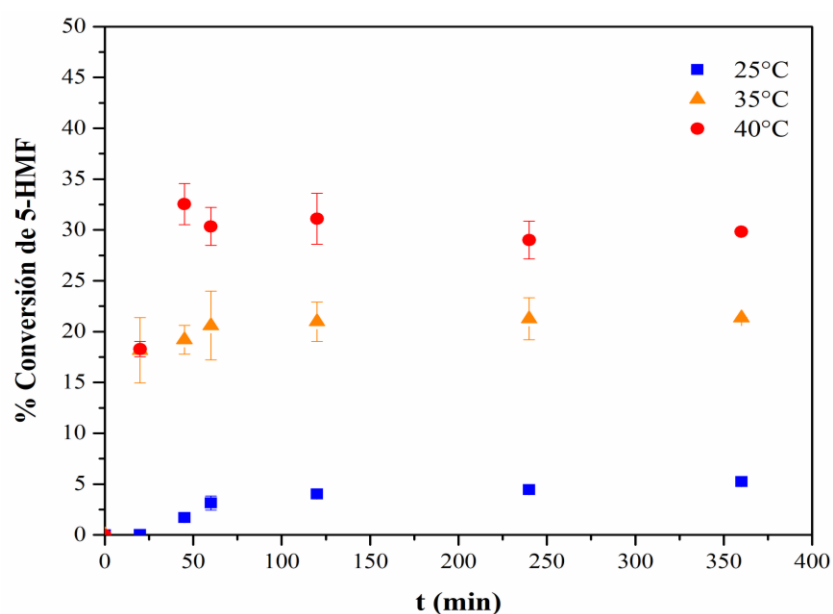


Figura 33. Conversión de HMF bajo irradiación de luz visible a 25, 35 y 40°C.

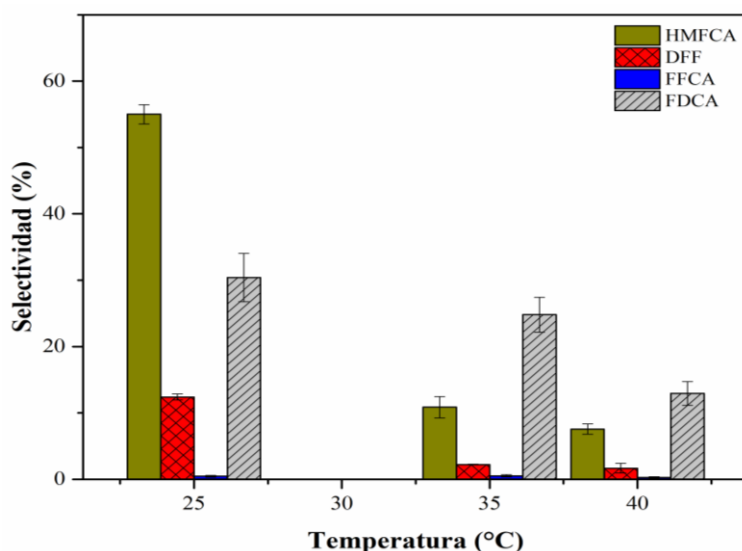


Figura 34. Selectividad de 5-HMF a HMFCa, DFF, FFCA y FDCA a 25°C, 35 y 40°C, respectivamente a 360 minutos de reacción.

4.4. Determinación de radicales $\bullet\text{OH}$ y huecos en la superficie de ZnO/PPy

En un trabajo previo llevado a cabo por González et al 2019., se llevó a cabo una medición de formación huecos y radicales hidroxilo usando como agentes secuestrantes el yoduro de potasio (KI) y ácido tereftálico (TA), respectivamente [11]. Además, se encontró que el potencial de reducción de banda de conducción (CB) del PPy está por debajo del potencial de los radicales de anión superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (0.3 V vs NHE). Mientras tanto, el potencial de oxidación de la banda de valencia (BV) de ZnO se encuentra por encima del potencial de los radicales hidroxilo (2.8 V vs NHE). Estos valores, junto con los resultados de la formación de radicales hidroxilo y huecos en el compuesto ZnO/PPy (sistema híbrido) favorece la formación de electrones y huecos fotoinducidos en el CB de PPy y VB de ZnO, respectivamente [79]. Por lo tanto, es más probable que el sistema del compuesto ZnO/PPy siga un mecanismo de esquema-Z donde se ha demostrado la formación de $\bullet\text{OH}$. Además, I^- se puede convertir a I^{3-} no sólo en el hueco de la Banda de Valencia (BV), sino también en los radicales $\bullet\text{OH}$ [80].

De ahí, es posible inferir que la ruta de reacción de foto-oxidación de HMF a HMFCa, DFF y FDCA es por la oxidación de radicales $\bullet\text{OH}$.

4.5. Ajuste del modelo cinético propuesto para la oxidación parcial del 5-HMF

La Figura 35 muestra un buen ajuste de datos experimentales a 25 °C; sin embargo, el valor de F estaba por debajo del 24.0% debido a un ajuste bajo para el FFCA y FDCA. El mismo patrón se observa para 35 y 40 ° C (figuras no mostradas), cuyos valores de F estuvieron alrededor de 24.8 y 25.2% respectivamente; este comportamiento indica la posibilidad de que se produzcan otras reacciones en la superficie del catalizador que no fueron consideradas en el modelo propuesto. En ese sentido, Siankevich et al., propusieron la formación de especies diol como intermediarios para la oxidación de 5-HMF en FDCA, evidenciando que la adición de más parámetros al modelo propuesto mejoró el ajuste de datos teóricos y experimentales. Sin embargo, no reportaron la identificación de este tipo de especies a nivel experimental [81].

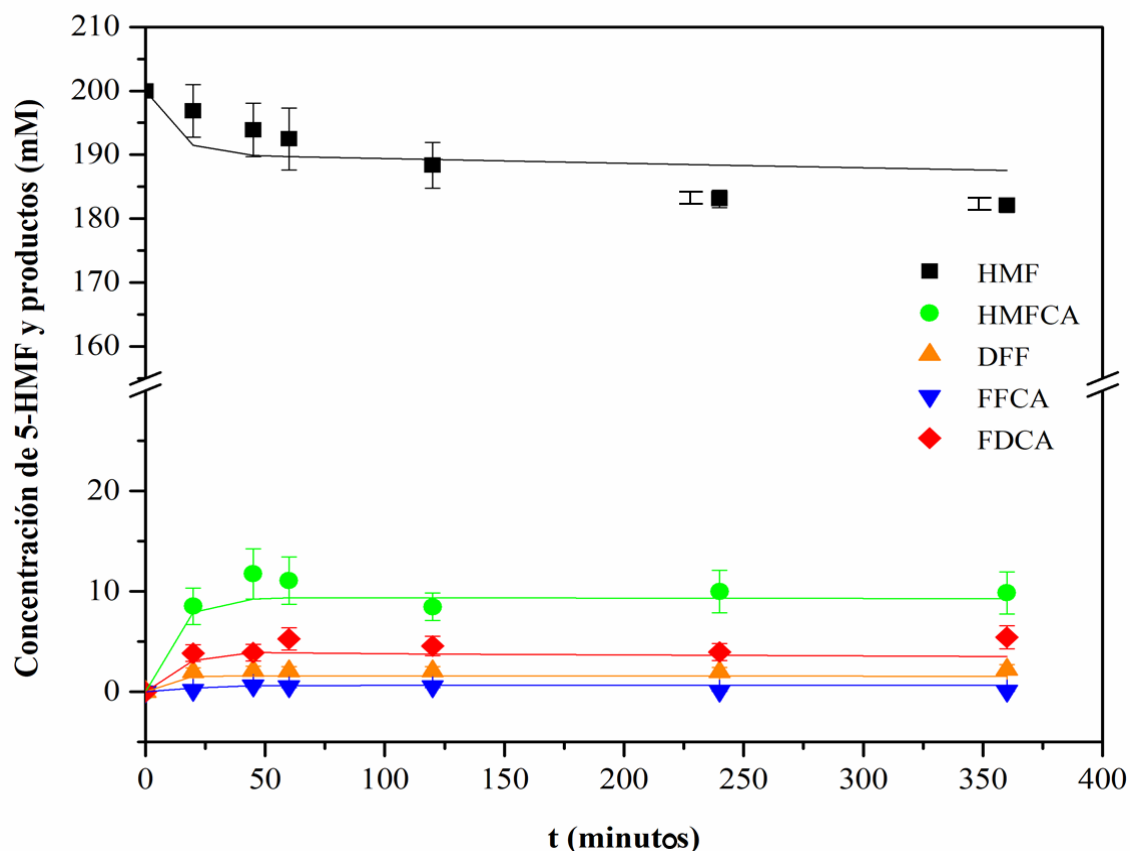


Figura 35. Modelo ajustado de los datos de concentración experimental de la oxidación del 5-HMF y sus productos con respecto al tiempo a 25 ° C. Las líneas continuas representan los datos teóricos y los puntos representan los datos experimentales.

Por otra parte, una vez realizado el ajuste del modelo propuesto se calcularon las constantes de velocidad, cuyos valores se muestran en la Tabla 2. En consecuencia, se observó que la constante de velocidad de reacción k_3 es relativamente menor que las constantes de velocidad k_1 , k_2 , k_4 , k_5 y k_7 , lo que sugiere que la etapa de oxidación de HMF a DFF es la etapa limitante. Esto significa que la oxidación de HMF a DFF es el paso más lento entre las reacciones de oxidación en serie y paralelo. Este comportamiento confirma que el grupo aldehído es más reactivo que el grupo hidroxilo. Además, el mismo fenómeno se observa en la oxidación de 5-metilfructural (MF) a FDCA y en la oxidación de ácido *p*-tuloico a 4-carboxibenzaldehído [82][83].

Tabla 2. Contantes de rapidez para el modelo propuesto a 25 °C

Constantes de rapidez (min^{-1})	
k_1	7.20E-05
k_2	1.44E-03
k_3	6.00E-06
k_4	2.00E-03
k_5	1.31E-05
k_6	1.00E-06
k_7	1.92E-03

Por el contrario, los valores de k_2 , k_4 y k_7 son superiores a k_1 , k_3 y k_5 a 25 °C; esto implica que el paso reversible para la regeneración de HMF es más rápido que su oxidación, lo cual concuerda con la baja conversión reportada previamente en la Figura 33. Como consecuencia, es posible sugerir que la resistencia a la transferencia de masa en el gas aire-líquido tiene un mayor impacto en el paso de oxidación de HMF a DFF y HMFCa, lo cual es consistente con la investigación desarrollada por Bang et al 2013., para la oxidación de MF a FDCA [82]. También, k_1 fue mayor que k_3 , lo que indica que el ataque de la especie $\bullet\text{OH}$ al grupo hidroxilo fue lento en comparación con la ruta para obtener HMFCa, lo que concuerda con el resultado de la Fig. 34, donde la formación de HMFCa fue mayor que de DFF a pH=7.8. Este resultado es congruente con la investigación llevada a cabo por Xu et al., donde encontraron que un pH básico favorece la ruptura de los enlaces C-H en los grupos CHO a través de la oxidación de 5-HMF a FDCA [84][85]. Como resultado, el estudio cinético muestra que el HMFCa es el principal intermediario en el primer paso de oxidación a 25 °C, ya que k_1 fue mayor que k_3 , mientras que el DFF se genera simultáneamente. Este hallazgo es consistente con el de Links et al., quienes también encontraron que el uso de nanopartículas de oro (Au/TH) soportadas sobre hidrotalcita (TH) como

catalizador en la oxidación de HMF a FDCA favorece a formación de HMFCa a través de la oxidación de grupos aldehído de HMF, como consecuencia de la basicidad de TH [86][61].

Teniendo en cuenta lo antes mencionado, y el modelo propuesto, la conversión de HMFCa a DFF a través de vías irreversibles da como resultado la formación de FFCA. El valor de k_5 es mayor que k_6 , lo que indica que la oxidación del grupo hidroxilo fue más rápida que la oxidación del grupo carbonilo en FFCA. En el último paso, donde FDCA se obtiene mediante la oxidación del grupo aldehído de FFCA a través de un paso irreversible, el valor de k_7 fue mayor que k_1 , k_3 , k_4 , k_5 y k_6 , sugiriendo que el último paso de oxidación fue muy rápido. En consecuencia, mediante el exhaustivo análisis cinético del modelo propuesto se demostró que la foto-oxidación de HMF en el catalizador ZnO/PPy sigue una combinación de pasos paralelos reversibles y pasos en serie irreversibles, demostrando la activada catalítica de ZnO/PPy bajo luz visible, lo cual es congruente con la caracterización electroquímica discutida previamente.

Por otro lado, para evaluar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción de cada paso, se empleó el modelo de Arrhenius (ver Ecuación (11)) ajustando los datos experimentales a 3 temperaturas: 25 (ver Figura 33), 35 y 40 °C (estas dos últimas las temperaturas no se muestran). La energía de activación, el factor pre-exponencial y el coeficiente de correlación (r^2) obtenidos del ajuste se muestran en la Tabla 3.

$$\ln k = \ln k^0 - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

En la ecuación de Arrhenius, k es la constante cinética, R la constante de gases, T es la temperatura absoluta, E_a es la energía de activación y k^0 es el factor pre-exponencial que está relacionada con la probabilidad de que las moléculas tengan una orientación correcta de colisión [87].

Tabla 3. Parámetros cinéticos del modelo propuesto para la oxidación de HMF.

Parámetro	Valor	r^2
Ea1 (kJ/mol)	13.286	0.897
A1 (min ⁻¹)	1.51E - 02	
Ea2 (kJ/mol)	33.747	0.950
A2 (min ⁻¹)	1.14E + 03	
Ea3 (kJ/mol)	77.131	0.971
A3 (min ⁻¹)	2.05E + 08	
Ea4 (kJ/mol)	42.619	0.944
A4 (min ⁻¹)	5.64E + 04	
Ea5 (kJ/mol)	120.019	0.936
A5 (min ⁻¹)	1.55E + 16	
Ea6 (kJ/mol)	142.153	0.881
A6 (min ⁻¹)	6.27E + 18	
Ea7 (kJ/mol)	14.561	0.920
A7 (min ⁻¹)	1.36E + 00	

Por otro lado, es importante destacar que las energías de activación (E_a) por debajo de 41.8 kJ/mol denotan que un mecanismo de transporte es más predominante que un mecanismo completamente reactivo [88]. En contraste, los valores de E_a superiores a 41.8 kJ/mol implican que la tasa de reacción es más susceptible al incremento de la temperatura [84]. Por lo tanto, mediante un análisis profundo de las energías de activación es posible predecir el mecanismo de reacción para la foto-oxidación de 5-HMF a FDCA a través de un modelo cinético serie-paralelo. Asimismo, para las reacciones químicas en fase acuosa, los valores típicos de la energía de activación están en el rango aproximado de 8.37-150.72 kJ/mol [87]. Los valores de E_a reportados en la Tabla 3 para los modelos utilizados en la oxidación parcial de HMF se encuentran dentro del rango para reacciones en fase acuosa.

La oxidación inicial de 5-HMF ocurre en un paso paralelo-reversible, donde HMFCa y DFF se producen simultáneamente a través de la oxidación de los grupos carbonilo e hidroxilo, respectivamente. El mecanismo para obtener HMFCa fue mediante un paso reversible, donde la energía de activación E_{a1} fue de 13.28 kJ/mol y E_{a2} fue 33.74 kJ/mol; un mecanismo de transporte es más predominante que un mecanismo completamente reactivo, esto significa que el HMF sufrió un proceso difusivo antes de ser atacado por las especies $\bullet\text{OH}$ generadas en la superficie del compuesto ZnO/PPy. Estos valores de energía de activación para la oxidación de HMF están en el rango de 29 kJ/mol reportados por Davis et al., en cuya investigación emplearon el catalizador de Pd/carbón activado en la oxidación de 5-HMF a FDCA [89]. Por otro lado, las energías de activación E_{a5} y E_{a6} fueron 120.02 y 142.15 kJ/mol respectivamente, indicando que la oxidación del grupo carbonilo fue susceptible al incremento de la temperatura en FFCA. Por lo tanto, como se muestra en la Figura 34, cuando la temperatura aumento de 25 a 40 °C, la selectividad de FDCA fue reducida del 30 al 18%, lo que sugiere que el aumento de temperatura es desfavorable para la selectividad de FDCA debido a la posible formación de productos de ruptura del anillo como el ácido levunílico y fórmico, previamente detectados.

4.6. Análisis del bombeo catalítico molecular en la oxidación parcial del 5-HMF

El diagrama mostrado en la Figura 36 se presenta el calor de reacción, la amplitud mínima o estado de energía mínima (U_{\min}) y la amplitud máxima o máxima energía (U_{\max}) para promover una reacción directa en un reactor discontinuo, la energía de enlace asociada con $\delta = 1.4$ eV. Por lo tanto, el U_{\min} indica que la superficie de reacción tiende a acumular HMFCa en la superficie, mientras que el U_{\max} sugiere que el FFCA en la superficie de reacción pasa a la fase acuosa liberando sitios activos. Los valores de U_{\min} y U_{\max} reportados por Ardagh et al., se representan en la Figura 36 [62]. Los valores mínimos y máximos obtenidos para ΔH_{sr} utilizando la Ecuación (10) fueron de -143.18 y

69.40 kJ/mol, respectivamente. Como consecuencia, el valor bajo de -143.18 kJ/mol muestra que parte del HMFCa se adhiere a la superficie del catalizador producida a partir del 5-HMF; y se libera continuamente una vez formado en la superficie aumentando su selectividad. Por el contrario, el valor de 69.40 kJ/mol indica que FCCA pasa a fase acuosa, aumentando la probabilidad de reacciones con más radicales hidroxilo para formar rápidamente FDCA. Este comportamiento se muestra en la Figura 37. Estos resultados contradicen el comportamiento descrito anteriormente mediante el análisis de las energías de activación. Sin embargo, las energías para promover una reacción hacia adelante nos indica que es posible mejorar la conversión de HMF a FDCA a través de bombas moleculares catalíticas, además de la comprensión de la superficie catalítica del compuesto ZnO/PPy.

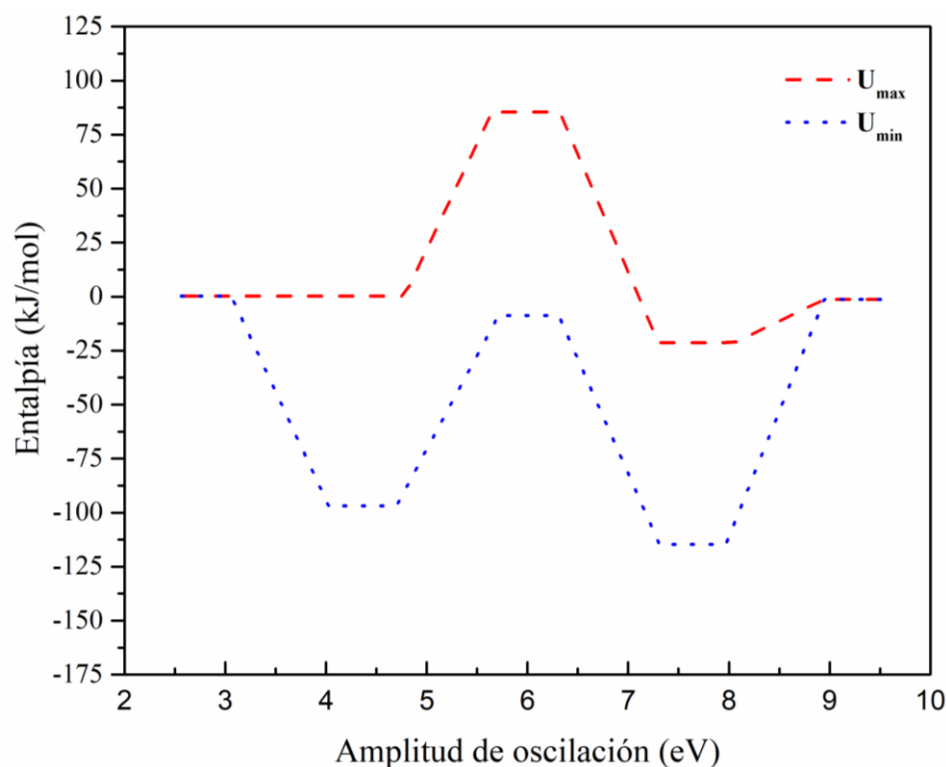


Figura 36. Diagramas de energía para el sistema catalítico de reacción unimolecular con reacción química, la amplitud máxima (U_{\max} , guión), la amplitud mínima (U_{\min} , puntos).

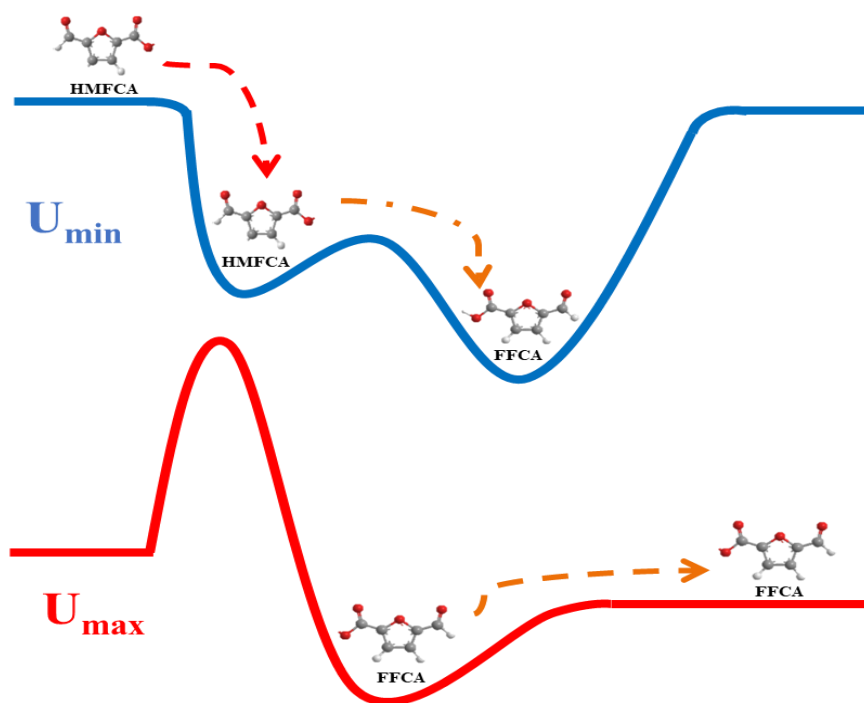


Figura 37. Las moléculas de HMFCA mediante adsorción a HMFCA adsorbidas, luego reaccionan con radicales hidroxilo para formar FFCA, finalmente las moléculas de FFCA como producto adsorbido pasan a la fase líquida.

Resultados y discusión de la segunda etapa.**4.7. Caracterización de catalizadores basados en Pd-Fe/Al₂O₃ y gobernadora como agente reductor.****4.7.1. Identificación de agentes fitoquímicos del extracto de gobernadora.**

La tabla 4 presenta los agentes fitoquímicos detectados provenientes del extracto de gobernadora empleado como agente reductor.

Tabla 4. Compuestos fenólicos presentes en el extracto de gobernadora detectados mediante HPLC.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Ácido clorogénico	6.93
Ácido caféico	7.32
Ácido p-cumárico	8.22
Ácido ferúlico	8.61

La figura 38 presenta la estructura química de cada uno de los compuestos fenólicos detectados del extracto de Gobernadora fresco.

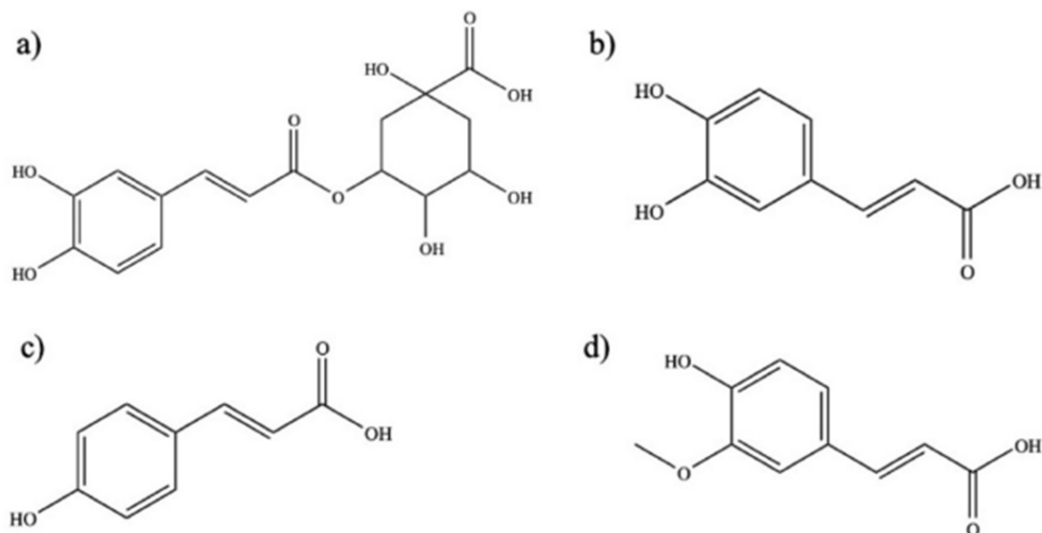


Figura 38. Compuestos fenólicos provenientes del extracto de Gobernadora detectados mediante HPLC, a) ácido clorogénico, b) ácido cafeico, c) ácido p-cumárico y d) ácido ferúlico.

La identificación de los agentes fitoquímicos nos brinda información acerca de los compuestos que toman lugar durante la reducción. En consecuencia, los compuestos fenólicos encontrados se caracterizan por sus propiedades reductoras que se definen a partir del número y la disposición estructural de sus grupos hidroxilo [90]. En consecuencia, estudios previos han revelado que la adición de grupos hidroxilos en el carbono del anillo estructural puede mejorar el potencial de donación de hidrógeno de compuestos fenólicos [90].

4.7.2. Análisis FTIR

La figura 39 muestra los espectros FT-IR obtenidos para los catalizadores 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional y el soporte (Al₂O₃). El catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, a diferencia de los otros catalizadores muestra bandas a 3343 y 3032 cm⁻¹ que corresponden al enlace de estiramiento OH del grupo funcional hidroxilo debido a especies orgánicas enlazadas con hidrogeno provenientes del extracto de Gobernadora [88][91]. Mientras tanto, las bandas ubicadas en 2785, 2712 y 2635 cm⁻¹ corresponden a vibraciones C-H de hidrocarburos alifáticos [91][92]. Las señales ubicadas en 2308 y 1080 cm⁻¹ se asignaron a los modos vibracionales de estiramiento de los grupos C-O corresponde al CO₂ del ambiente adsorbidos en la superficie de los catalizadores. Las bandas localizadas a 1940, 2018 y 2026 cm⁻¹ fueron asignadas a los sobretonos de C-H. La banda ubicada en 1789 cm⁻¹ se asigna a grupos carbonilo de ácidos alifáticos [93]. Las señales ubicadas en 1652 cm⁻¹ debido a vibraciones C=O del grupo carbonilo [17], 1502 cm⁻¹ atribuidas a C=C vibración de estiramiento de anillo aromático [91], 1262 cm⁻¹ para modo vibracional CN de estiramiento para aminas aromáticas[93]. La banda ubicada a [94]. La señal en 1087 cm⁻¹ se asigna al octaédrico Al-O, mientras que la banda en 834 cm⁻¹ se asigna al estiramiento tetraédrico de Al-O (Líneas verticales discontinuas negras) [94]. En consecuencia, al comparar las bandas ubicadas en 834 cm⁻¹ se observa un aumento de la misma cuando se añade la fase metálica a la alúmina; dicho resultado implica un posible traslape de las bandas

correspondientes a los modos vibracionales de la interacción metal-soporte como resultado de un posible bloqueo de sitios tetrahedricos y octaédricos de la Al_2O_3 [95]. Por otra parte, la existencia de grupos orgánicos en el espectro FTIR del catalizador 5%Pd-Fe/ Al_2O_3 verde, mostró que los agentes fitoquímicos como flavonoides y ácidos fenólicos provenientes del extracto de la Gobernadora se adsorbieron en la superficie del catalizador por interacción a través de electrones π (Líneas verticales discontinuas verdes) [96]. Además, en algunos trabajos se ha demostrado que estos productos químicos actúan como agentes de estabilizantes y protectores en los catalizadores [97] [98].

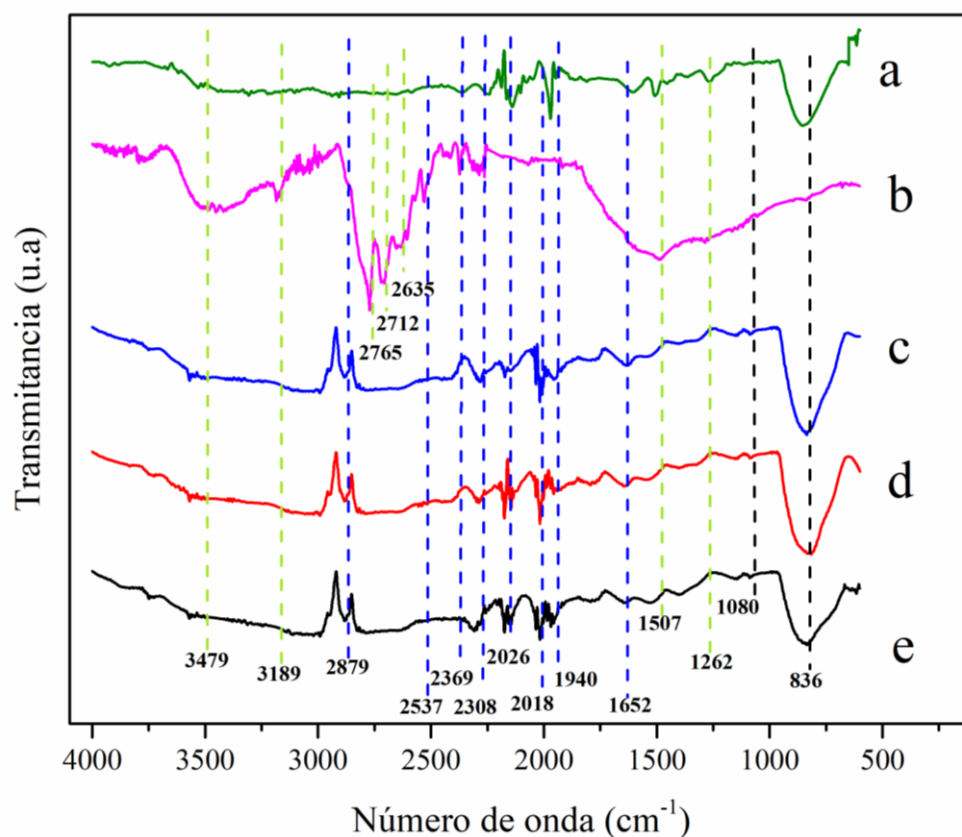


Figura 39. Espectros FT-IR de los catalizadores a) 1-PdFe/ Al_2O_3 verde b) 5-PdFe/ Al_2O_3 verde c) 5-PdFe/ Al_2O_3 convencional d) 1-PdFe/ Al_2O_3 convencional e) Al_2O_3 .

4.7.3. Difracción de rayos X

La Figura 40 muestra el difractograma para los catalizadores 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional, polvos de PdFe verde y γ -Al₂O₃ (soporte). Los patrones de difracción principales reflejan los picos debido a la γ -Al₂O₃ con intensidades 2 θ a 19, 31, 37 y 60 características de γ -Al₂O₃ cuyos planos son (111), (220), (311) y (511), respectivamente [37] [38]. La fase γ -Al₂O₃, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo se comparó con la tarjeta PDF N ° 0290063 [99][100] a excepción de las muestras denotadas como: PdFe verde y 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, las cuales presentan señales con intensidades notables 2 θ a 40, y muy bajas a 46, 68 y 82, características de la aleación Pd-Fe, y relacionadas con los planos (111), (200) y (311), respectivamente [101]. Estas señales corresponden a la aleación Fe 0.037 y Pd 0.97, cuya estructura cristalina es cúbica centrada en la cara confirmada por el archivo de difracción de polvo (PDF, por sus siglas en inglés) tarjeta N ° 030656559 [101][102]. Dado que los átomos de Fe son más pequeños que los átomos de Pd, cuando se incorporan en la estructura de Pd FCC provocan un cambio de los ángulos de difracción de 2 θ a valores más grandes, como se observa en el presente estudio y estudios previos sobre bimetalicos análogos de Pd-Fe [103]. Por otra parte, para los catalizadores obtenidos por síntesis convencional y el 1%Pd-Fe/Al₂O₃ verde presentan intensidades bajas a 40 teta para la fase bimetalica, pero si picos notables relacionados con el soporte empleado. Este comportamiento puede estar relacionado con una buena dispersión de la fase metálica sobre el soporte; por lo cual se esperaría un efecto positivo en términos de actividad catalítica [104].

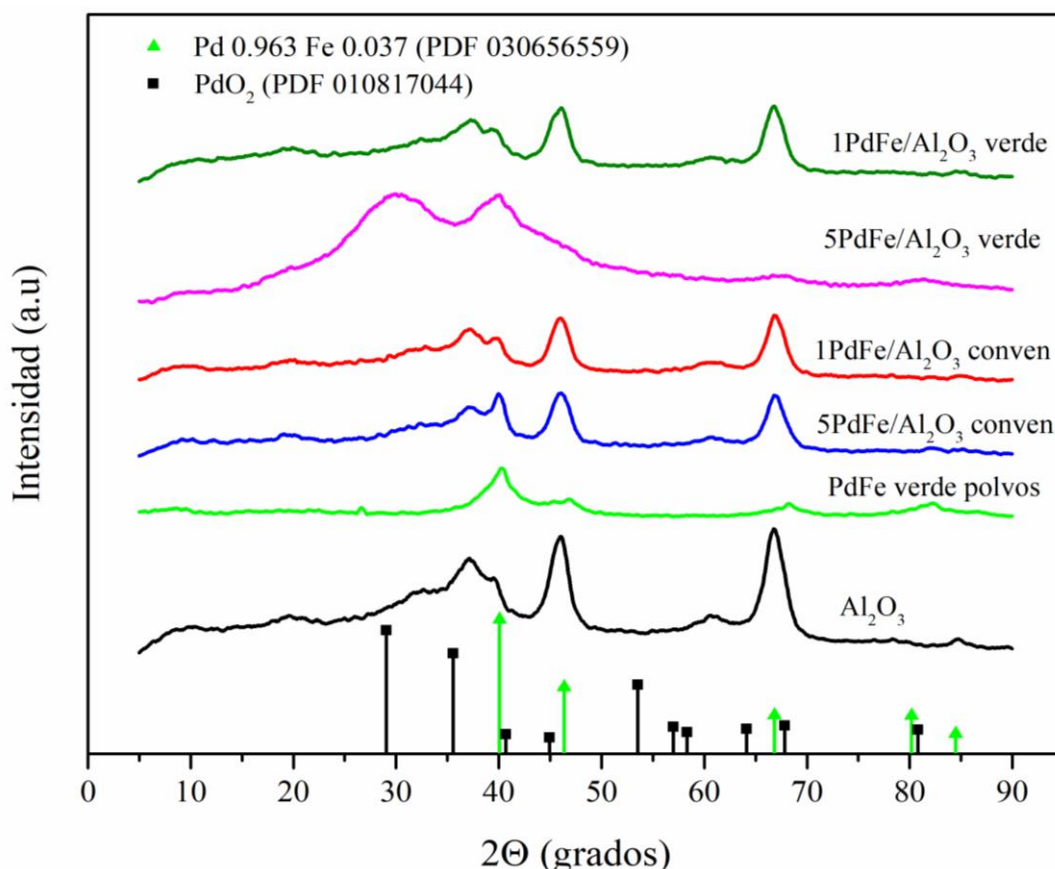


Figura 40. Patrones de DRX a temperatura ambiente de los catalizadores de Pd-Fe/Al₂O₃ obtenidos mediante síntesis verde y convencional.

De los catalizadores se destaca el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde el cual presenta un pico con intensidad notable en 28 que coincide con el plano (110) característico del óxido de paladio; lo cual indica que no hubo una total reducción de todos los óxidos metálicos provenientes de las sales precursoras [105]. El óxido de paladio tenía una estructura cristalina tetragonal [36] con la tarjeta PDF N ° 01081704 [105]. Los otros catalizadores carecen de la presencia de óxidos metálicos, lo cual puede atribuirse a una buena dispersión de la fase metálica sobre el soporte [104]. Teniendo en cuenta todo lo antes mencionado, es posible constatar que los agentes fitoquímicos de la gobernadora están presentes en la superficie de los catalizadores de 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, sin alterar su forma cristalina, como muestra la evidencia de FTIR.

Una vez que se confirmó la presencia de aleación de los catalizadores 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional y Pd-Fe verde polvos, se estimó el tamaño del cristalito promedio para cada uno de ellos empleando la ecuación de Scherrer (ver Ecuación 11).

Se evaluaron los picos de los catalizadores catalizadores 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde y 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencionales, para obtención del tamaño de cristalito. El FWHM se estimó proponiendo un modelo de medición que emplea el algoritmo de Levenberg-Marquardt disponible en Microcal™ Origin® para cada patrón de XRD. Los coeficientes de determinación (R^2) para los parámetros ajustados para cada uno de los catalizadores con su respectivo tamaño de cristalito se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Tamaño de cristalito promedio de la fase (111), para los catalizadores basados en Pd-Fe/Al₂O₃.

Catalizador	Tamaño de cristalito promedio (nm)	R^2 del modelo empleado para el cálculo del FWHM
PdFe verde polvos	2.36	0.89
5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ verde	1.10	0.99
5%Pd-Fe/Al ₂ O ₃ conven	8.15	0.97

La Tabla 5 muestra que para el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde se obtuvieron nanopartículas (Np) de Pd-Fe sobre alúmina con un tamaño de cristalito de 1.10 nm empleando gobernadora (*Larrea tridentata*) como agente reductor. También fue posible la obtención de Np para el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, sin embargo, este presenta un tamaño de cristalito menor al catalizador de 5%Pd-Fe/Al₂O₃. Este tipo de comportamiento puede atribuirse a la aglomeración de grupos de Pd-Fe debido al aumento de masa de bimetálico, y especies dispersas atómicamente sobre alúmina, debido a la encapsulación de Pd-Fe por especies reducidas [106]. Este resultado concuerda con la interacción del metal y el soporte discutida anteriormente. Por otra parte, los catalizadores 1-5% Pd-Fe/Al₂O₃ convencional presentan tamaños de cristalito

superiores a 5 nm, lo cual podría fomentar la adsorción de algunas especies ricas en H₂ en el bulk, disminuyendo la disponibilidad de sitios activos en el catalizador, lo cual puede interferir de manera directa en la actividad catalítica de los materiales en la reacción de hidrogenación del 2-MF y el furfural.

4.7.4. Análisis de textura de isothermas de N₂

Las Figuras 41, 42, 43, 44 y 45 muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77°K y la distribución del tamaño de los poros para Al₂O₃ los catalizadores basados en Pd-Fe/Al₂O₃ obtenidos mediante síntesis verde y convencional. La forma de adsorción para todas las muestras es característica del tipo IV según la IUPAC relacionada con los sólidos mesoporosos (2-50 nm) formados a través del amontonamiento de nanocristales de Pd y con un bucle de histéresis H1, que a menudo se asocia con materiales porosos conocidos estar constituido por aglomerados, que pueden favorecer la percolación de furfural en las pruebas catalíticas [107][11]. Las propiedades texturales de cada material como área superficial (BET), volumen de poro (Vp) y diámetro de poro (Dp) se observan en la Tabla 6. Los resultados de la Tabla 6, indican que las propiedades texturales de la alúmina como soporte sufrieron un ligero cambio luego de agregar la masa de Pd y Fe como resultado de un posible bloqueo de los poros de la alúmina mostrando el buen desempeño del Al₂O₃ como soporte [104].

Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores basados en Pd-Fe/Al₂O₃.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	D _{pBJH} (nm)	V _{pBJH} (cm ³ /g)
γ-Al ₂ O ₃	195.20	8.47	0.42
1%Pd-Fe/γ-Al ₂ O ₃ verde	110.51	7.72	0.39
5%Pd-Fe/γ-Al ₂ O ₃ verde	164.14	7.76	0.32
1%Pd-Fe/γ-Al ₂ O ₃ convencional	161.35	9.59	0.39
5%Pd-Fe/γ-Al ₂ O ₃ convencional	164.15	8.24	0.34

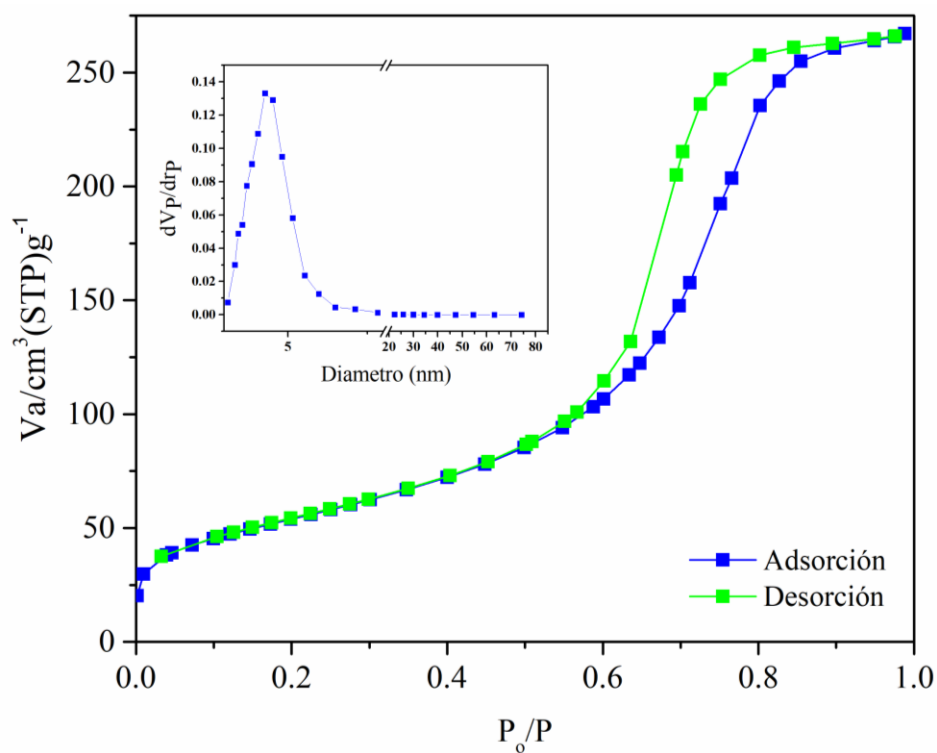


Figura 41. Isotherma de fisisorción de N_2 y distribución de tamaño de poro de la Al_2O_3 .

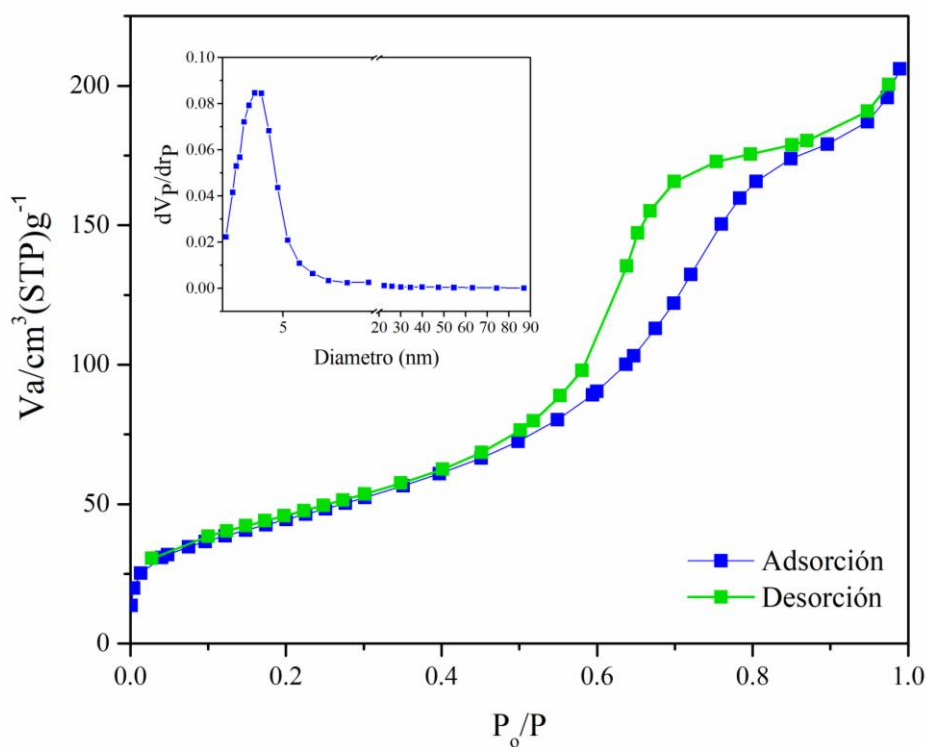


Figura 42. Isotherma de fisisorción de N_2 y distribución de tamaño de poro del catalizador 5%PdFe/ Al_2O_3 verde.

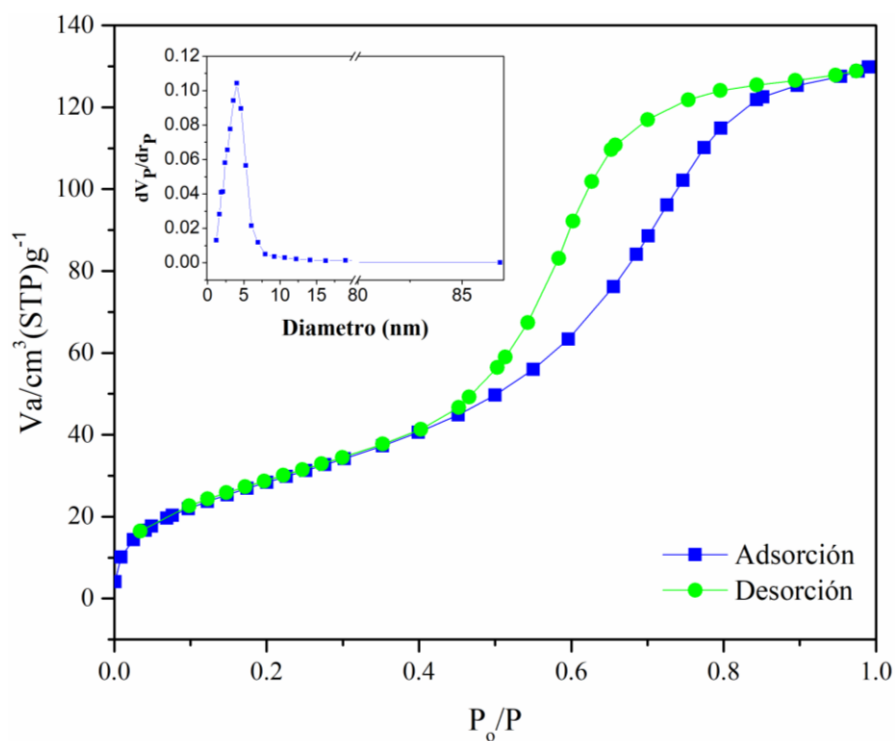


Figura 43. Isotherma de fisisorción de N₂ y distribución de tamaño de poro del catalizador 1%PdFe/Al₂O₃ verde.

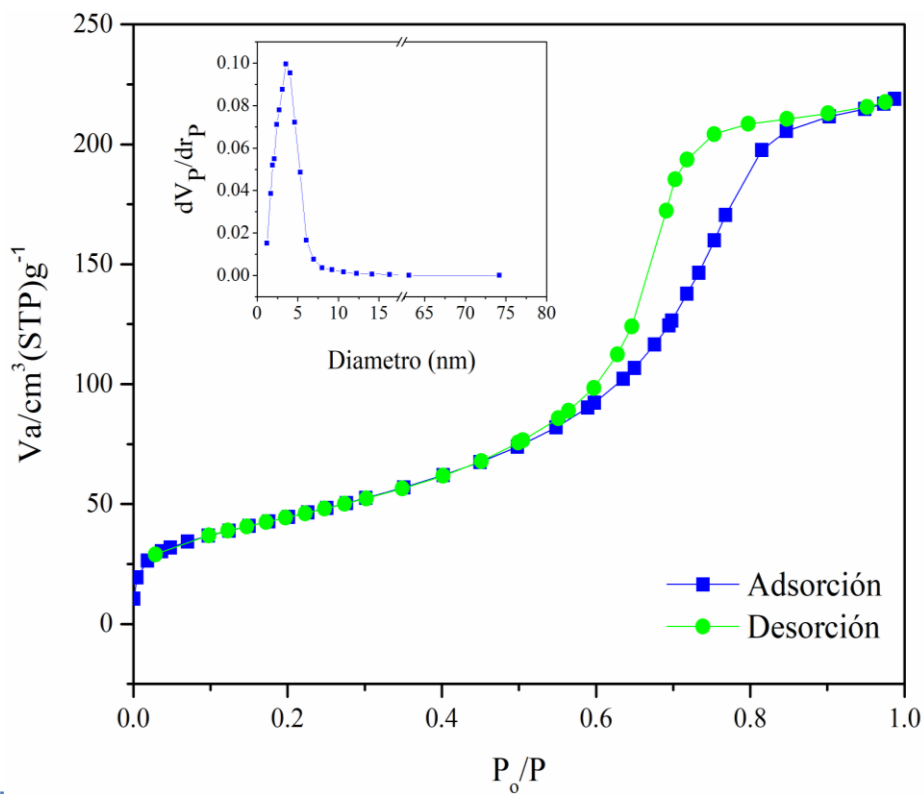


Figura 44. Isotherma de fisisorción de N₂ y distribución de tamaño de poro del catalizador 5%PdFe/Al₂O₃ convencional

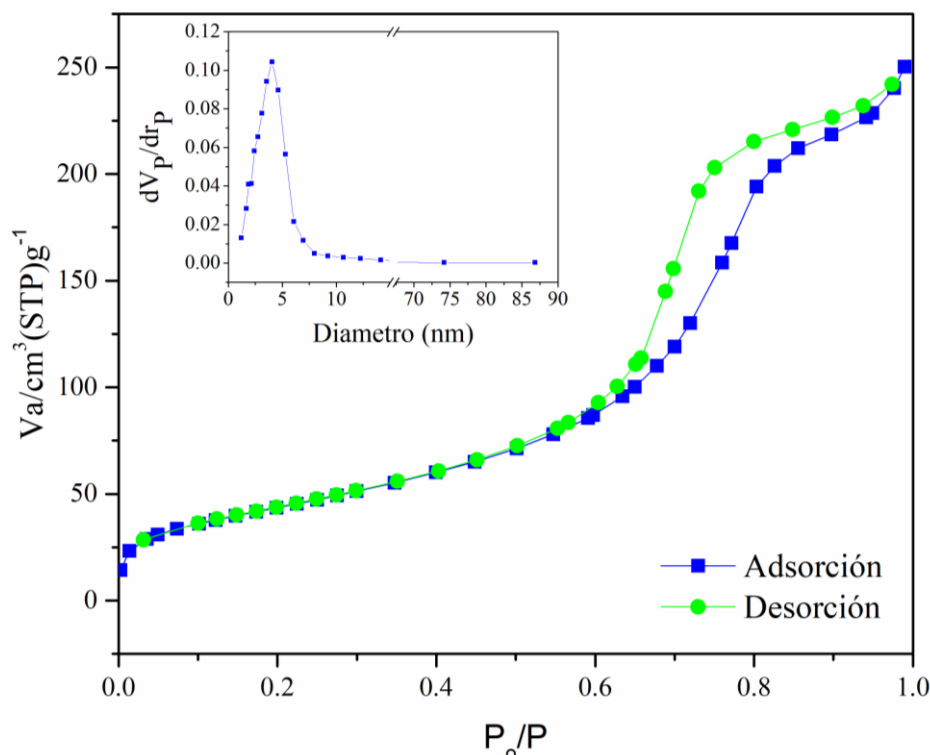


Figura 45. Isotherma de fisisorción de N_2 y distribución de tamaño de poro del catalizador 1%PdFe/ Al_2O_3 convencional.

4.7.5. Reducción a temperatura programada

A continuación solo se presentaran los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores 1-5%Pd-Fe/ Al_2O_3 obtenidos por el método convencional y Al_2O_3 usado como soporte, ya que los catalizadores obtenidos mediante síntesis verde contienen grupos orgánicos (ver FTIR de la Figura 36), que pueden llegar a interferir con la lectura del TCD, la amplia gama de sustancias orgánicas detectadas en el FTIR pueden promover la reacción de otros compuestos no deseados que darán como resultado una lectura con mucho ruido, además de poder llegar a comprometer la vida útil del equipo.

La Figura 43 muestra el TPR para 1-5% Pd-Fe/ Al_2O_3 obtenido por el método convencional y el soporte $\gamma-Al_2O_3$. La poca definición de picos correspondientes al catalizador 1% Pd-Fe/ Al_2O_3 convencional puede ser atribuida a las

proporciones de las intensidades de consumo de hidrógeno de cada material presente en la misma gráfica como resultado de la baja carga metálica. El soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presenta no presenta picos de reducción notables a diferencia de los catalizadores de 1-5% Pd-Fe/ Al_2O_3 que muestran picos negativos a 75 y 68 ° C, respectivamente, como resultado del aumento de hidrógeno molecular atribuido a la descomposición del hidruro de β -paladio de especies de PdO confinadas en la mayor parte de la alúmina [104] [108]. Además, la presencia de los picos negativos indica la obtención de partículas con un tamaño superior a los 5 nm ya que partículas con un tamaño menor a 5 nm no son capaces de retener hidrógeno en el bulk [109] [110]. En consecuencia, tamaño de partículas superiores a 5 nm podrían ser confirmados mediante HRTEM. La baja intensidad del pico negativo para el catalizador 1%PdFe/ Al_2O_3 en comparación al catalizador 5%PdFe/ Al_2O_3 ; indica un bajo contenido de Fe; lo cual coincide con la ficha PDF030656559 asignada a Pd_{0.97} Fe_{0.037} reportada en XRD previamente.

Por otra parte, en la Figura 43 se observa un cambio de temperatura de reducción para el catalizador 5%Pd-Fe/ Al_2O_3 hacia una región inferior lo cual es atribuido a que la reducción del óxido de hierro tiene lugar en presencia de metales nobles [111]. Asimismo, previas investigaciones han demostrado que la introducción de cloruro de paladio en nitratos de hierro disminuye la temperatura de reacción de materiales bimetálicos después de su calcinación con aire [112][113]. Este tipo de comportamiento podría estar relacionado con la formación de la aleación Pd-Fe; como se corroboró anteriormente en los resultados obtenidos mediante XRD [114]. El pico observado a 120 ° C caracteriza la reducción de PdO a Pd₂O, mientras que un pico de hombro definido que aparece a 160 ° C podría deberse a la reducción de Pd₂O a Pd⁰ [104]. Por otra parte, los picos encontrados en 273 y 313 °C se atribuyen a diferentes especies de PdO con diferentes grados de interacción con la Al_2O_3 . También, el pico ubicado en 584°C puede ser asignado a la reducción de especies PdO_x que interaccionan fuertemente con la Al_2O_3 , o un posible

bloqueo de poros del soporte. Por otra parte, Los picos de intensidad notable ubicados en 379 °C y 446 °C son atribuidos a la reducción del Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , y la completa reducción del Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}$, respectivamente [115]. La formación de aleación bimetalica Pd-Fe, además de la reducción de óxidos de Pd y Fe presentes en los catalizadores podría presentar una alta actividad catalítica en la hidrogenación del 2-MF y furfural hacia productos de valor agregado.

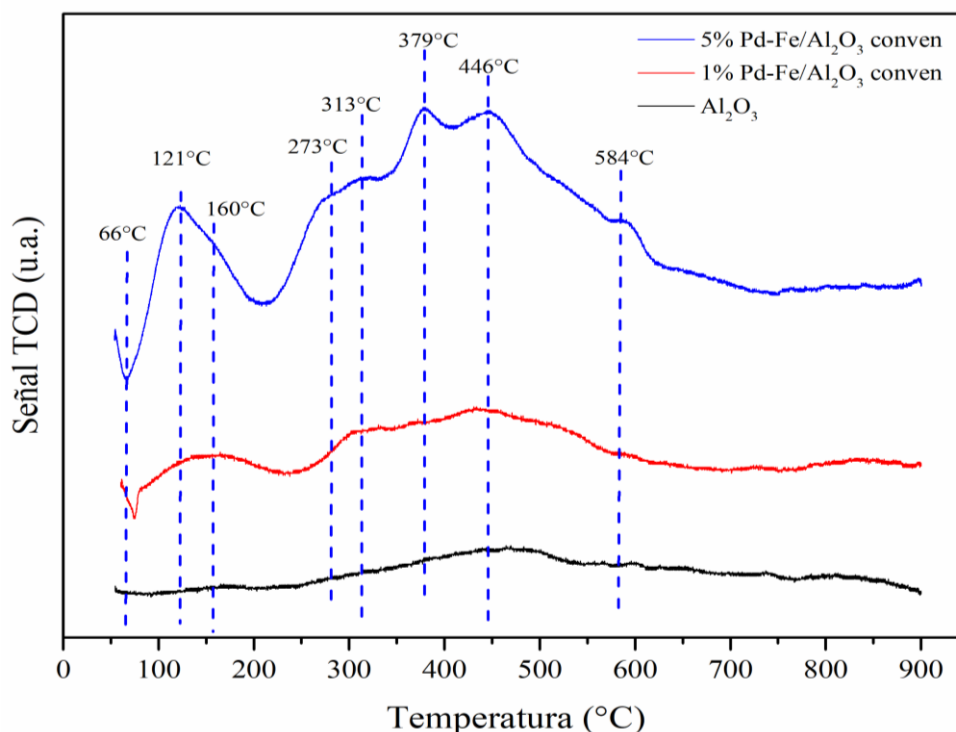


Figura 46. Perfiles TPR del 1%Pd-Fe/ Al_2O_3 , 5%Pd-Fe/ Al_2O_3 obtenidos por el método convencional y el soporte (Al_2O_3).

4.7.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Con el propósito de conocer más sobre la superficie del catalizador de 5% Pd-Fe/ Al_2O_3 obtenido por síntesis verde, se empleó HRTEM para comprender y explicar el desempeño de cada catalizador. La Figura 44, muestra la micrografía HRTEM en campo brillante de catalizador 5% Pd-Fe/ Al_2O_3 verde, donde se representan tres nanopartículas como: A, B y C con diferentes tamaños y

características cristalinas. Se trazaron líneas perpendiculares para medir distancias interplanar entre las filas de difracción. En la zona A, el promedio de medida de distancias interplanares fue 0.227 ± 0.001 nm que corresponden al plano (111) para una fase cristalina Fe 0.037 Pd 0.963 según PDF 03-065-6559; esto confirma la formación de la aleación Pd-Fe. La formación de aleación podría atribuirse a la aparición de momentos magnéticos gigantes en los sistemas Fe 0.037 Pd 0.963; este comportamiento asciende desde la polarización de la banda *d* del paladio por los átomos de hierro y el resultado se extiende sobre muchos átomos de paladio cerca de un átomo de hierro dado [116]. Además, la presencia de aleación Fe 0.037 Pd 0.963 mejora la disociación del H₂ sobre la superficie del catalizador debido a que los intersticios rodeados por átomos de Pd vecinos más cercanos se ven favorecidos para la ocupación de H [116][108]; este fenómeno podría producir una gran atracción para el furfural que el catalizador monometálico. En la zona B, la fase cristalina identificada fue Fe₂O₃ (maghemita) con una distancia interplanar de 0.217 ± 0.001 nm que es congruente con el plano (200) según la ficha PDF00-002-1165. La presencia de óxidos de hierro y paladio como fases cristalinas indica que el catalizador no se redujo por en su totalidad.

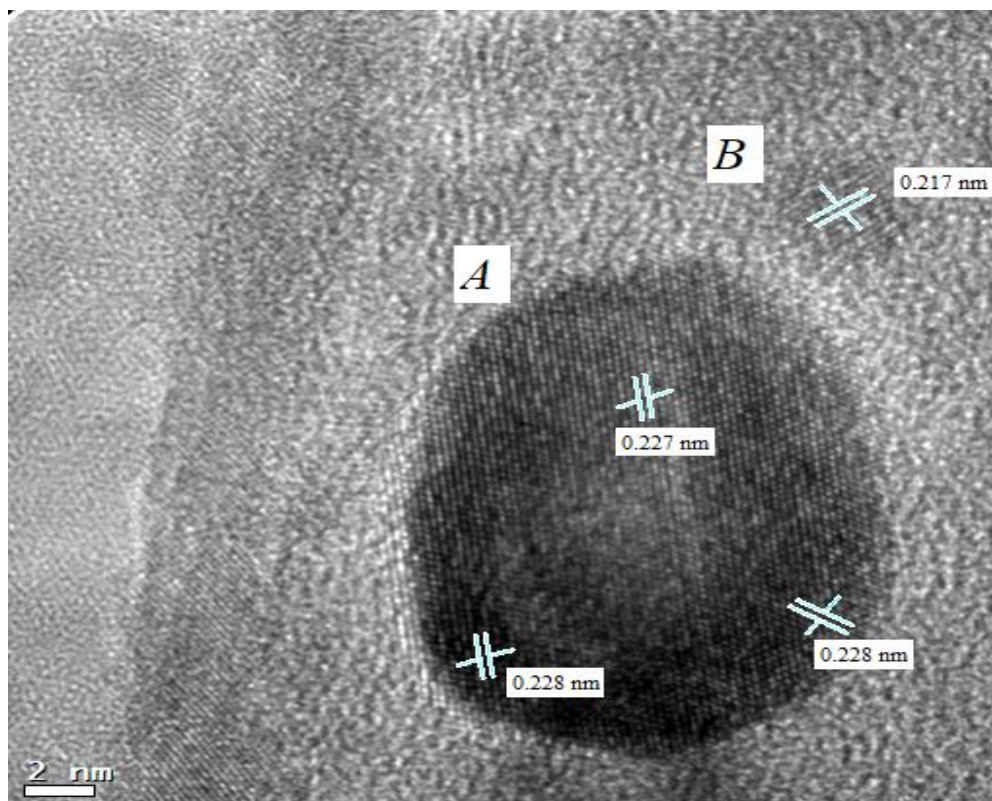


Figura 47. Micrografía TEM del catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ obtenido por síntesis verde.

Por otra parte, para determinar el diámetro de partícula promedio de 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, se seleccionó una micrografía de Microscopía Electrónica de Transmisión para Barrido (STEM, por sus siglas en inglés) en la cual se pueden observar partículas metálicas aglomeradas y otras dispersas, distinguidas por ser los puntos más iluminados de la micrografía (ver Figura 45). Las partículas aglomeradas alcanzan un tamaño de partícula de 12 nm, mientras que las individuales rondan los 2 nm. En cuanto a la morfología de las partículas, se observan partículas de tipo elipsoide con contornos levemente deformados. Este tipo de resultado coincide con el estudio llevado a cabo por Dimas et al, en el que se sintetizó un catalizador de Pd-Fe/Al₂O₃ mediante impregnación húmeda incipiente, y cuya relación molar 3:1 Pd-Fe propició la obtención de la aleación Fe 0.037 Pd 0.963.

Asimismo, para determinar el tamaño de partículas promedio se empleó el paquete computacional ImageJ, mediante el cual se seleccionaron 80 partículas distribuidas en toda la micrografía. Para ello se seleccionó una sección de la micrografía con un recuadro rojo, y posteriormente se realizó un zoom de la micrografía para facilitar la medición de cada una de las partículas. Una vez llevado a cabo la medición de todas las partículas del catalizador 5%Pd-Fe/ Al_2O_3 verde, se graficó el histograma de distribución de tamaño de partícula (Ver Figura 46). El histograma muestra que el 29% de las partículas tienen un diámetro promedio de 2.5 nm, mientras que el tamaño promedio de partículas obtenido es de $4.6 \text{ nm} \pm 2.7 \text{ nm}$. También, se observa que cerca del 58% de las partículas están dentro del rango de 1 a 5 nm, indicando uniformidad de nanopartículas de Pd-Fe [117].

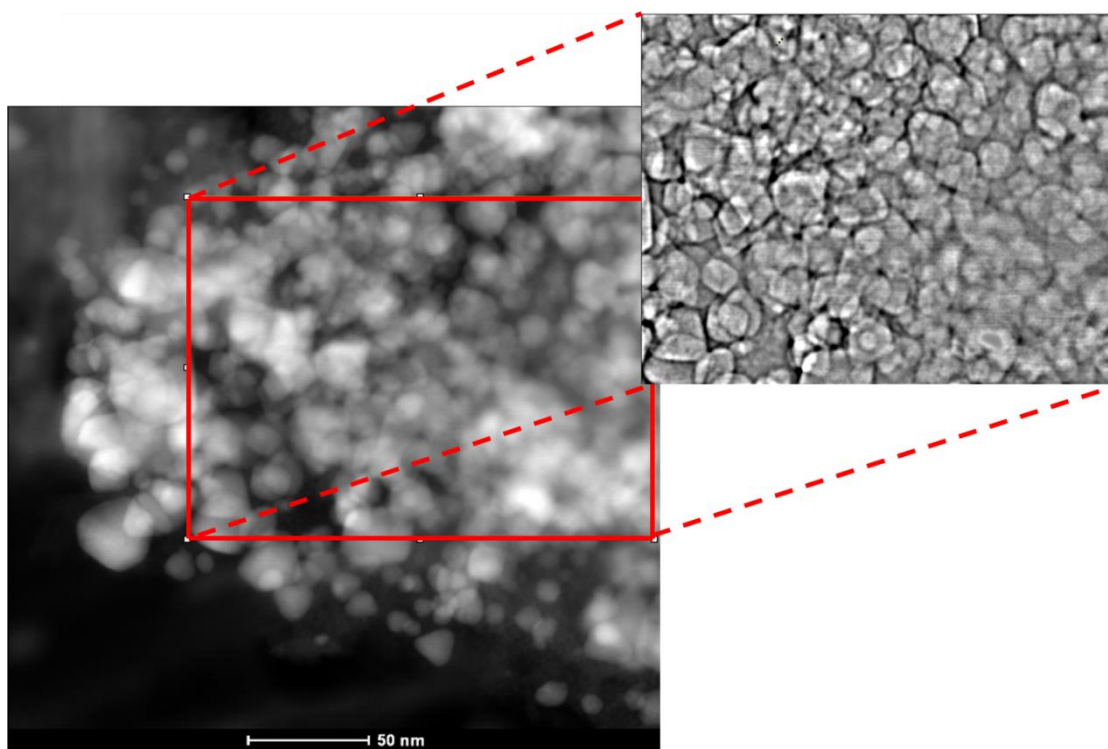


Figura 48. Micrografía STEM del catalizador 5%Pd-Fe/ Al_2O_3 verde.

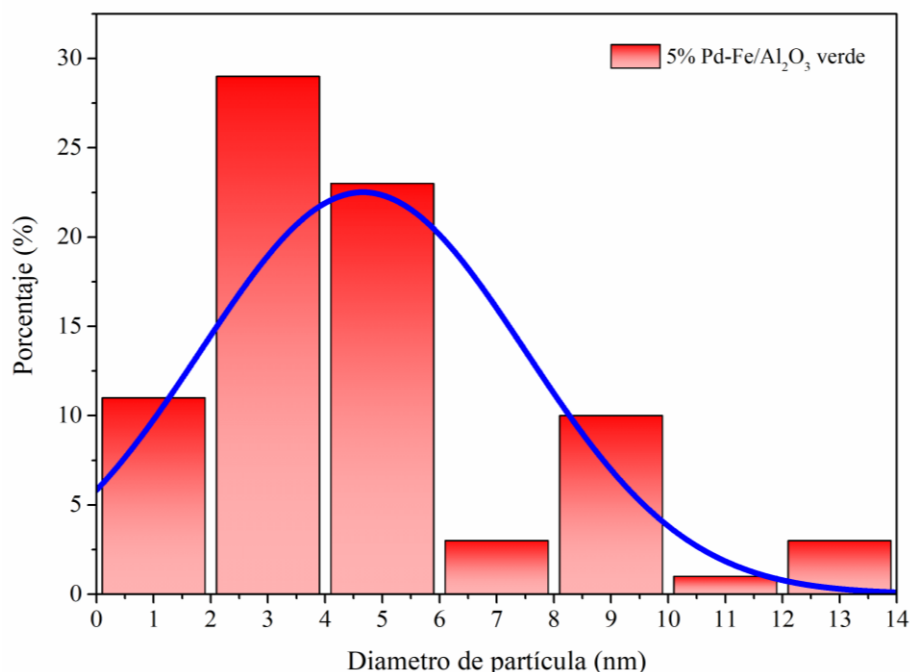


Figura 49. Histograma de distribución de tamaño de partícula para el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde.

4.8. Actividad catalítica de los catalizadores de 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ obtenidos por síntesis verde y convencional en hidrogenación del furfural y 2-MF.

4.8.1. Hidrogenación del 2-MF

Con la finalidad de comprobar la actividad catalítica de los catalizadores de 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ obtenidos mediante síntesis verde y convencional se inició con la hidrogenación de la molécula de 2-MF, como prueba preliminar, la cual fue estudiada previamente por Dimas et al., del presente grupo de investigación [6]. Además, el 2-MF presenta un punto de ebullición bajo de 65°C comparado con el de furfural 164°C, lo cual facilita la evaporación del 2-MF en una cámara a temperatura ambiente empleando hidrógeno como gas acarreador. En consecuencia, a continuación se presentan los resultados obtenidos en torno a la hidrogenación del 2-MF en un sistema continuo en estado estable en fase gas cuyo esquema de reacción se explicó previamente mediante la Figura 27.

La Figura 50 muestra la hidrogenación de 2-MF usando 1-5% Pd-Fe/Al₂O₃ obtenido por síntesis verde y convencional y Al₂O₃ en un reactor de flujo tubular a diferentes temperaturas: 120, 170, 220 y 270 ° C. La conversión máxima alcanzada fue del 69% a 270 ° C para el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ obtenido mediante síntesis verde. Este resultado es dos veces mayor que la conversión de 2-MF, en las mismas condiciones, informado por Dimas-Rivera et al. Este comportamiento indica que la relación molar 3 de paladio y 1 hierro mejora la actividad catalítica del paladio como catalizador. Además, del porcentaje de carga metálica del 5% que da como resultado un aumento de átomos vecinos de PdFe emparejados que favorecen la actividad catalítica, además de la presencia de tamaños de cristalitos más pequeños determinados a partir del análisis de XRD; lo cual da como resultado una mejor distribución de fase activa en el soporte [104]. Por el contrario, para el catalizador 5% Pd-Fe/Al₂O₃ obtenido por síntesis convencional la conversión a 120 ° C fue del 20%, y aumentó hasta el 53% a 170 °C, sin embargo, disminuyó al 30% a 270 °C, lo cual es atribuible a una presunta desactivación debido a la formación de coque en la superficie del catalizador como resultado de una temprana descarboxilación del 2MF [118]. Por otra parte, para el catalizador verde de 1% Pd-Fe/Al₂O₃ la conversión a 120 °C fue cercana al 2% pero aumentó hasta el 42% a la temperatura de reacción más alta (270°C) superando la conversión obtenida por el catalizador 5% Pd-Fe/Al₂O₃ convencional, ya que a diferencia de este último no se presenta una descarboxilación temprana del 2-MF [118]. Por otra parte, el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional solo alcanza una conversión del 5% a 120°C, y esta logra aumentar hasta 19% a la temperatura de 270°C, a diferencia del catalizador 5% Pd-Fe/Al₂O₃ convencional no presenta una desactivación por deposición de coque en la superficie activa del catalizador; lo cual puede estar relacionado con la baja carga de fase activa que favorece una alta dispersión de la fase metálica en el soporte. Por último, como era de esperarse, la alúmina presenta la conversión más baja de todos los materiales, ya que esta carece de fase activa en su superficie para la hidrogenación del 2-MF y furfural, sin embargo logra alcanzar una conversión

del 11% a los 270°C, lo cual se puede atribuir a especies OH presentes en la superficie del soporte.

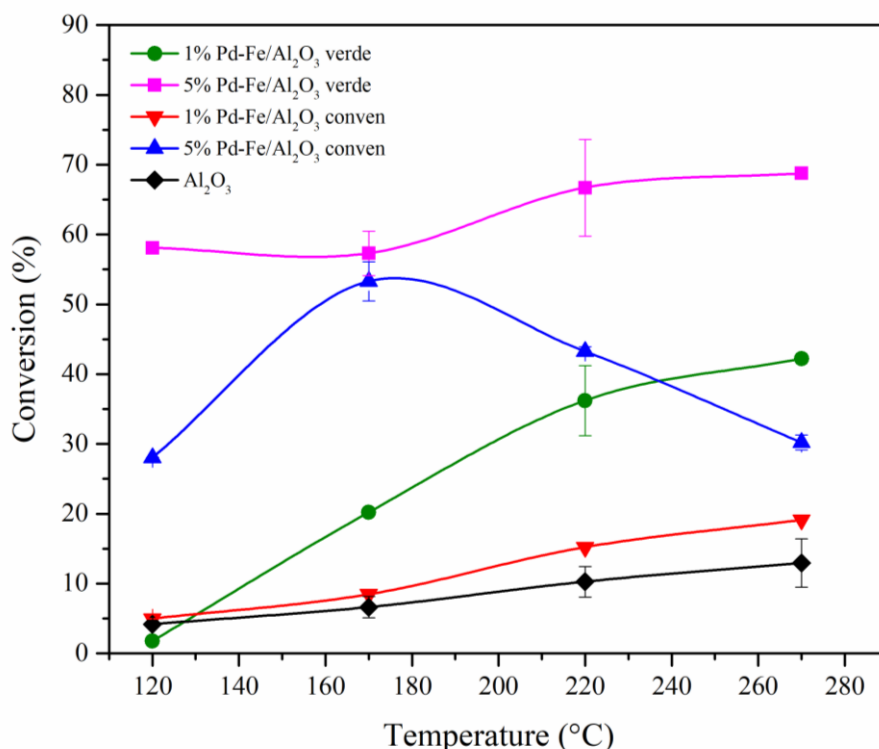


Figura 50. Conversión del 2-MF en reacción de hidrogenación empleando los catalizadores basados en Pd-Fe/Al₂O₃.

Como resultado de las pruebas de hidrogenación de 2-MF a las temperaturas antes mencionadas se obtuvieron los siguientes productos: 2-metiltetrahidrofurano (2-MTHF), 2-butanona (2-BNA), 2-pentanona (2-PNA), pentanal (PNAL), 1-butanol (1-BOL), 2-pentanol (2-PNOL) y 1-pentanol (1-PNOL).

En ese sentido, la gráfica 51 muestra los cambios de selectividad con respecto a la temperatura para el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde. A bajas temperaturas la selectividad es mayor para el 2-MTHF alcanzando hasta un 97% de selectividad a 170°C, no obstante, después presenta un descenso de selectividad hasta el 30% a 220°C. Con respecto a los otros productos

obtenidos presentan selectividades por debajo del 2%, de los cuales se destaca la 2-pentanona con una selectividad cercana al 2% a bajas temperaturas para después desaparecer a los 280°C. Asimismo, la butanona mantiene su selectividad cercana al 1% a lo largo de las cuatro temperaturas evaluadas.

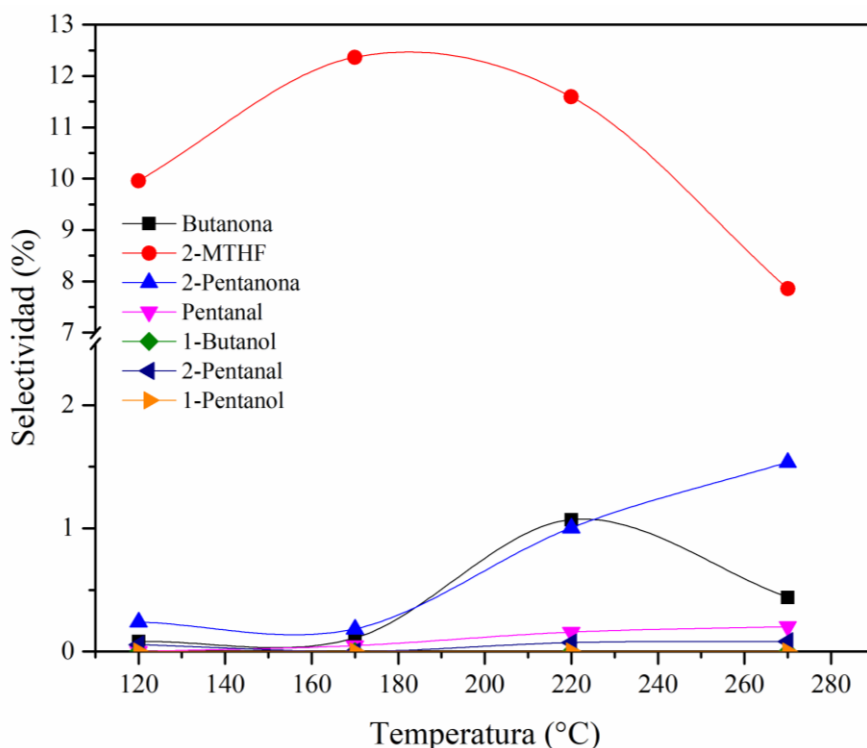


Figura 51. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF usando 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde.

La selectividad de los productos de hidrogenación del 2-MF está estrechamente relacionada con la estructura del 2-MF y las características fisicoquímicas del catalizador. Aunado a ello, estudios previos han revelado que la molécula de 2-MF, debido a la resonancia de su estructura puede adsorberse en la superficie del catalizador de dos formas: 1) a través de los grupos C=C del anillo furánico dando como resultado una adsorción planar, 2) mediante el grupo C-O-C del anillo furánico dando como resultado una adsorción vertical. En ese sentido, la alta selectividad de la hidrogenación del 2-MF empleando el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ hacia 2-MTHF indica que la adsorción del 2-MF se dio de forma planar favoreciendo la hidrogenación del grupo C=C formando el 2-MTHF, para posteriormente provocar la ruptura del anillo furánico produciendo productos de

craqueo. Este resultado está relacionado con la presencia de la estructura FCC de la aleación bimetalica Pd-Fe confirmada mediante XRD y HRTEM [51]. Por otra parte, el decaimiento de la selectividad hacia 2-MTHF es resultado de la formación de otros productos de ruptura de anillo, ya que el 2-MTHF es considerado un producto intermediario.

La figura 52 muestra la selectividad de la hidrogenación del 2MF empleando el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ verde. Se observa que se mantiene una selectividad promedio del 58% hacia el 2-MTHF para todas las temperaturas. A diferencia del catalizador 5% Pd-Fe/Al₂O₃ verde el cual presentó una disminución de la selectividad hacia 2-MTHF debido a la formación de productos de craqueo como consecuencia de la diferencia de carga metálica. También se mantienen las selectividades de los otros productos por debajo del 2%, destacándose un aumento de selectividad cerca a los 1.6% para la 2-pentanona y 1.2% para butanona a 220°C.

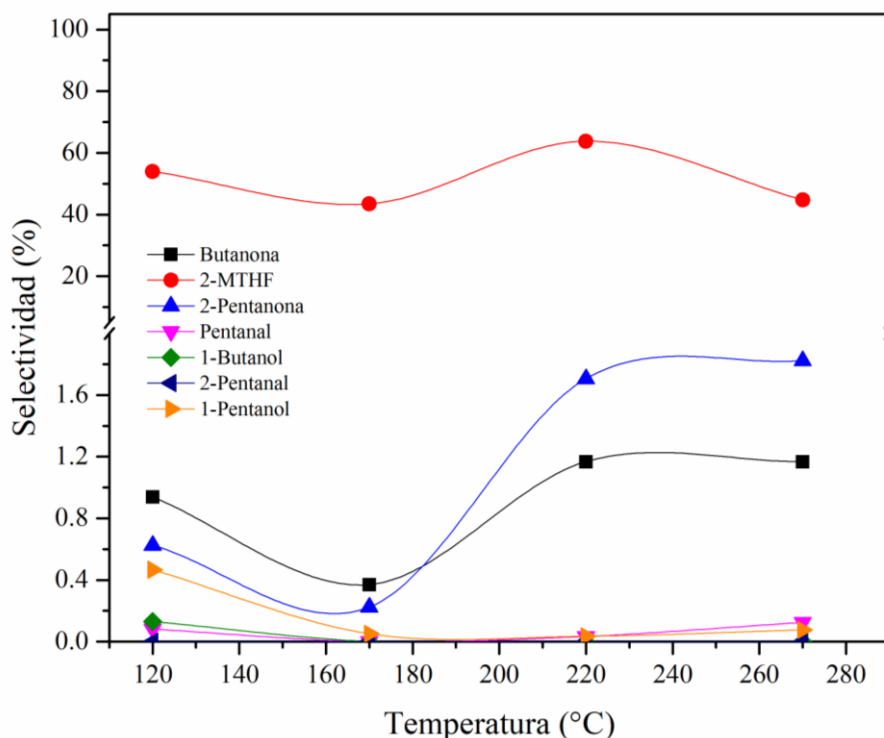


Figura 52. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF usando 1%Pd-Fe/Al₂O₃ verde.

Análogamente, la figura 53 presenta los cambios de selectividad con respecto a la temperatura del 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional, el cual presenta un comportamiento similar al catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, en el cual el 2-MTHF presenta una alta selectividad a baja temperatura. En este caso se alcanza una selectividad hacia el 2-MTHF del 85% a 120°C, y ésta disminuye hasta un 45% de selectividad a los 270°C. A diferencia del catalizador obtenido por síntesis verde el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional presentó una posible formación de coque en su superficie, sin embargo debido a la preferencia de adsorción planar del 2-MF se mantiene formando 2-MTHF por encima de los otros productos de reacción, como resultado la selectividad hacia 2-MTHF decrece gradualmente, ya que el carbono formado en la superficie evita la ruptura del anillo furánico. Por otra parte, se encontraron selectividades cercanas al 5% para la butanona a 120°C, sin embargo dicha selectividad desciende hasta un 2% a 270°C. Además de un aumento de selectividad hacia 2-pentanona del 2% a 120°C a 7% a 270°C.

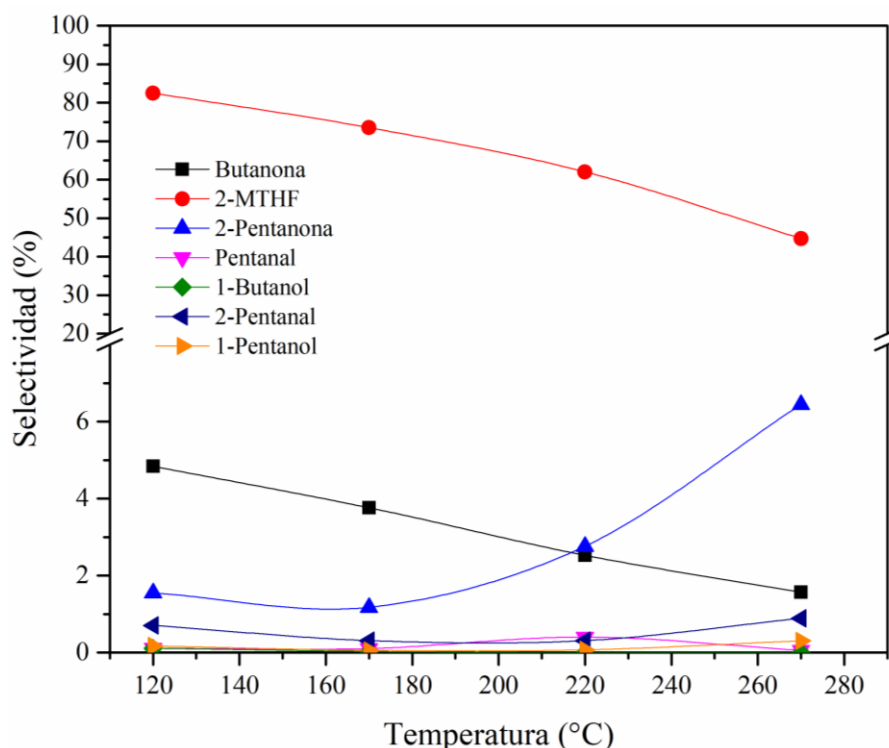


Figura 53. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF usando 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional.

Asimismo, la Figura 54 presenta la variación de la selectividad con respecto a la temperatura para el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional, encontrando que a menor temperatura hay una mayor selectividad hacia 2-MTHF, empezando en 10% a 120°C y disminuyendo hasta un 7.5% a 270°C. Además, se presenta un aumento de selectividad hacia 2-pentanona alcanzando un 1.5% de selectividad a 270°C. En contraste, el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ verde mostró selectividades más altas, lo cual puede atribuirse a una mejor dispersión del fase activa de la aleación bimetalica, análoga al catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, en el que se evidenció que el tamaño de cristalito es menor en comparación al catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional cuando se emplea la gobernadora como agente reductor.

Por otra parte, la Figura 55 presenta los cambios de selectividad con respecto a la temperatura del soporte Al₂O₃, encontrando un comportamiento similar a los catalizadores previamente mencionados en el que la selectividad del 2-MTHF es alta a bajas temperaturas. No obstante, la conversión del 2-MF en comparación a los catalizadores con fase metálica es baja. Lo antes mencionado puede atribuirse a la presencia de grupos OH provenientes de la superficie de la alúmina, además de su alta área superficial previamente encontrada mediante fisisorción de N₂.

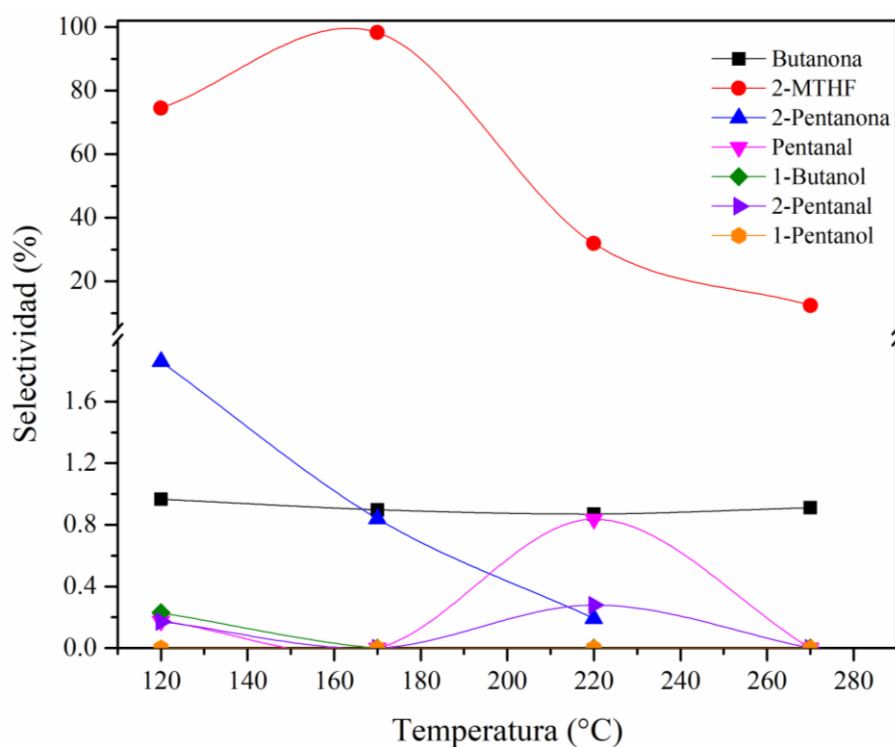


Figura 54. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF usando 1%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional.

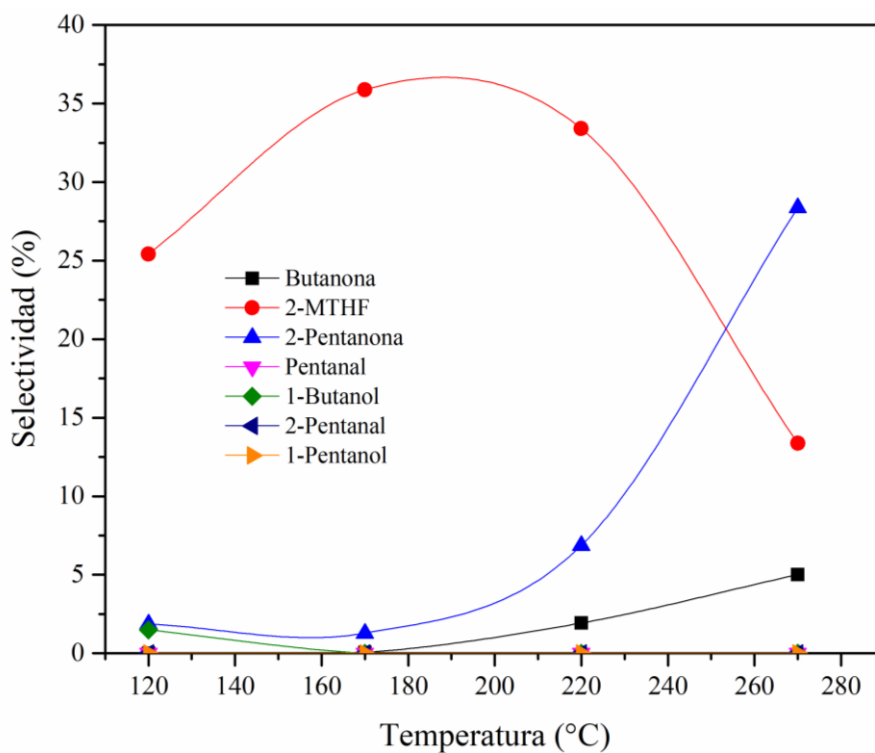


Figura 55. Selectividad de la hidrogenación del 2-MF empleando γ -Al₂O₃.

Como se evidenció en la selectividad de todos los catalizadores basados en Pd-Fe/Al₂O₃ obtenidos mediante síntesis verde y convencional, a menor temperatura hay una mayor selectividad hacia 2-MTHF. Este tipo de comportamientos está estrechamente relacionado con el modo de adsorción del 2-MF. En ese sentido, en la investigación llevada a cabo por Vlachos et al., encontraron que una superficie de paladio (111) con una estructura FCC favorece la adsorción del 2-MF de forma plana con el anillo furánico en el sitio disponible de la estructura FCC [119]. Conjuntamente, en la investigación llevada a cabo por Dimas-Rivera, se llevó a cabo la hidrogenación de 2-MF empleando catalizadores bimetálicos de Pd-Fe/Al₂O₃ encontrando que la obtención de 2-MTHF se debe a la adsorción planar de la molécula sobre el catalizador [6]. Este tipo de adsorción permite que los enlaces del anillo furánico esté en contacto con la fase activa Pd-Fe, permitiendo la hidrogenación de los grupos C=C del anillo furánico para posteriormente darse la ruptura del anillo [51].

1.2.2 Hidrogenación del furfural

Luego de comprender como llevar a cabo la evaporación del 2-MF en el sistema de evaporación, se procedió a realizar la prueba de hidrogenación de furfural en un sistema continuo en fase gas cuyo esquema de reacción se explicó previamente (ver Figura 27) empleando una cámara de evaporación a 110°C e hidrógeno como gas acarreador a las temperaturas de reacción de 120, 170, 220 y 270 °C (Figura no mostrada). Como resultado, durante la experimentación a las temperaturas de 120, 170 y 220°C se presentó acumulación de furfural a la salida del sistema, lo cual se confirmó mediante el cálculo de la selectividad total la cual no alcanzaba valores superiores al 30%, por ende, se decidió repetir la pruebas de hidrogenación a las temperaturas de 255, 265, 275 y 285 °C como se muestra en la Figura 56, manteniendo la temperatura de la cámara de evaporación a 110°C. Como resultado se

evidenció que las selectividades totales cerraban cerca al 99%, indicativo mediante el cual se evidenció la solución al problema de la acumulación del furfural en el sistema.

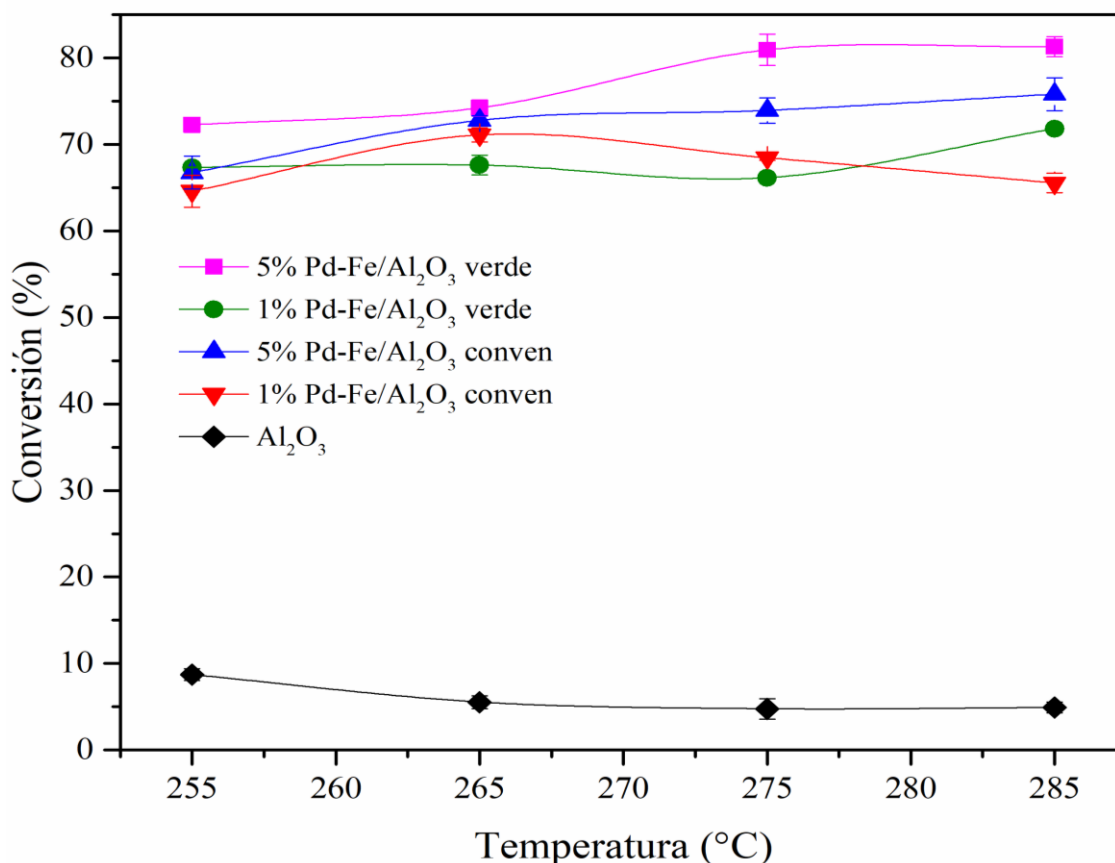


Figura 56. Conversión del furfural en la reacción de hidrogenación empleando los catalizadores basados en Pd-Fe/Al₂O₃ a las temperaturas de 255, 265, 275 y 285°C.

La Figura 56, muestra la hidrogenación de furfural usando 1-5% Pd-Fe/Al₂O₃ obtenido por síntesis verde, convencional y Al₂O₃ a diferentes temperaturas: 255, 265, 275 y 285 °C. Encontrando que la mayoría de los catalizadores presentan conversiones entre el 65 y 85% debido a que la adsorción del furfural se ve favorecida a altas temperaturas (200 a 300°C) como se reportan en algunos estudios [120][121]. Además el aumento de la temperatura promueve la activación de la hidrogenólisis del C-O provocando la ruptura del anillo furánico favoreciendo la obtención de productos de craqueo como el pentanol y penteno [122].

La conversión máxima alcanzada fue del 81% a 285 °C para el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde. En ese sentido, en la investigación reportada por Zhen et al 2006., se obtuvieron conversiones del 99% empleando catalizadores de Cu/Zn/Al/Ca/Na y Cu/Cr/Ni/Zn/Fe en la hidrogenación del furfural en el rango de temperaturas de 200 a 300°C en fase gaseosa, a pesar de la alta conversión alcanzada se emplearon 25 veces más cantidad (5 g) de catalizador que la presente investigación (0.2 g), lo cual representa una desventaja en términos de costos de implementación de este tipo de tecnologías [118]. En consecuencia, la obtención de conversiones superiores al 80% empleando una baja cantidad de catalizador, es atribuible a la alta actividad catalítica característica de los catalizadores bimetalicos como el Pd-Fe; indicando que la relación molar 3 de paladio y 1 hierro influye positivamente en la actividad catalítica del paladio como catalizador. También, el porcentaje de carga metálica del 5% da como resultado un aumento de átomos vecinos de PdFe emparejados que favorecen la actividad catalítica, además de la presencia de tamaños de cristallitos más pequeños determinados a partir del análisis de XRD; lo cual da como resultado una mejor distribución de fase activa en el soporte favoreciendo la conversión del furfural [104].

Por otra parte, el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional presentó una conversión del 67% a 255°C, y luego aumenta hasta un 76% a 285 °C. La diferencia de conversión con respecto al catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde en 5 unidades puede ser atribuida a la diferencia de tamaño de cristallito encontrado mediante XRD, donde un tamaño de cristallito menor para el catalizador de síntesis verde indica una alta dispersión sobre el soporte empleado favoreciendo la cantidad de sitios activos para llevar a cabo la hidrogenación de furfural.

En cuanto al catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ verde inició con una conversión del 65% a 255°C para después alcanzar una conversión del 71% a 285°C, la conversión más baja comparada con los catalizadores con 5% de carga bimetalica puede ser atribuida a la disminución de átomos vecinos de PdFe

emparejados, sin embargo la baja carga metálica puede tener influencia en la selectividad de los productos de interés. A diferencia de los catalizadores antes mencionado el catalizador 1% Pd-Fe/Al₂O₃ convencional inicia con una conversión del 64% a 255°C, pero termina con una conversión del 65% a 285°C, lo cual es lo cual es atribuible a una presunta estabilización de productos como resultado de la saturación de hidrógeno en la superficie del catalizador [118]. Por último, la alúmina inicia con una conversión cercana al 10%, sin embargo esta disminuye hasta el 5%, y se mantiene constante hasta 280°C. Lo antes mencionado puede atribuirse a la presencia de grupos OH provenientes de la superficie de la alúmina, además de su alta área superficial previamente encontrada mediante fisisorción de N₂.

En cuanto a la selectividad de la reacción de hidrogenación del furfural la Figura 57 presenta el cambio de selectividad con respecto a la temperatura para el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, encontrando que a menor temperatura hay una selectividad del 19% hacia 2-MF a 255°C, y disminuyendo hasta un 10% a 285°C. Igualmente, a baja temperatura se mantiene una selectividad hacia 1-penteno del 50%, y aumenta hasta alcanzar una selectividad del 85% a 285°C. Por otra parte, también se observa que a bajas temperaturas el 2-MTHF y la 2-pentanona presentan una selectividad del 10% a 255°C, sin embargo a medida que aumenta la temperatura dicha selectividad desciende hasta el 1%. El aumento súbito de la selectividad hacia penteno de 50 a 80% es atribuido al aumento de la temperatura que promueve la activación de la hidrogenólisis del grupo C-O provocando la ruptura del anillo furánico favoreciendo la obtención de productos de craqueo como el pentanol y penteno [122]. Este resultado está relacionado con la presencia de la estructura FCC de la aleación bimetálica Pd-Fe confirmada mediante XRD y HRTEM en la que se favorece la adsorción planar de furfural para promover la ruptura del anillo furánico [51].

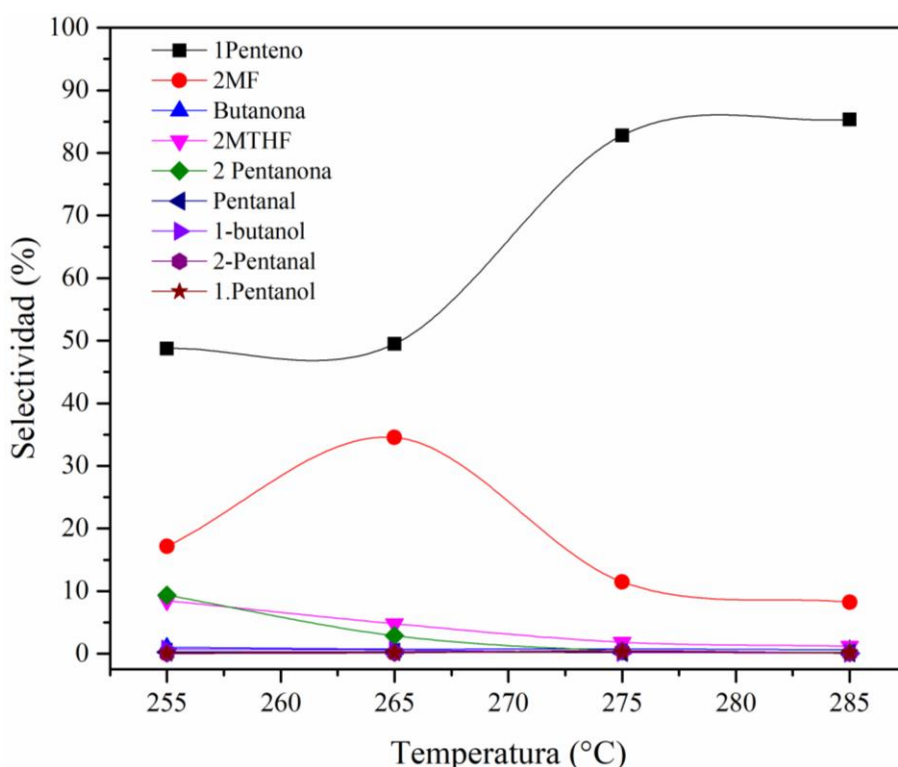


Figura 57. Selectividad de la hidrogenación del furfural usando 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde.

En la Figura 58 se observa el cambio de selectividad con respecto a la temperatura para el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, encontrando que a menor temperatura hay una mayor selectividad hacia 2-MF, empezando alrededor del 5% a 255°C y disminuyendo hasta un 2% a 285°C. Asimismo se presenta un comportamiento análogo para la butanona, empezando con una selectividad del 3% a 255°C para después desaparecer a 285°C. Además a baja temperatura de 255°C se alcanza una selectividad hacia 1-penteno del 87°C, la cual aumenta a medida que aumenta la temperatura hasta alcanzar una selectividad del 98% a 285°C. En ese sentido, el catalizador 1%PdFe/Al₂O₃ verde mostró selectividades más altas, lo cual puede atribuirse a una mejor dispersión del fase activa de la aleación bimetálica, análoga al catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde, en el que se evidenció que el tamaño de cristalito es menor en comparación al catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional cuando se emplea la gobernadora como agente reductor. Además la ausencia de picos correspondiente a la aleación del Pd-Fe u óxidos de los mismos en el XRD para

el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ indica una alta dispersión de las fases metálicas en el soporte, lo cual promueve la el aumento de sitios activos [123].

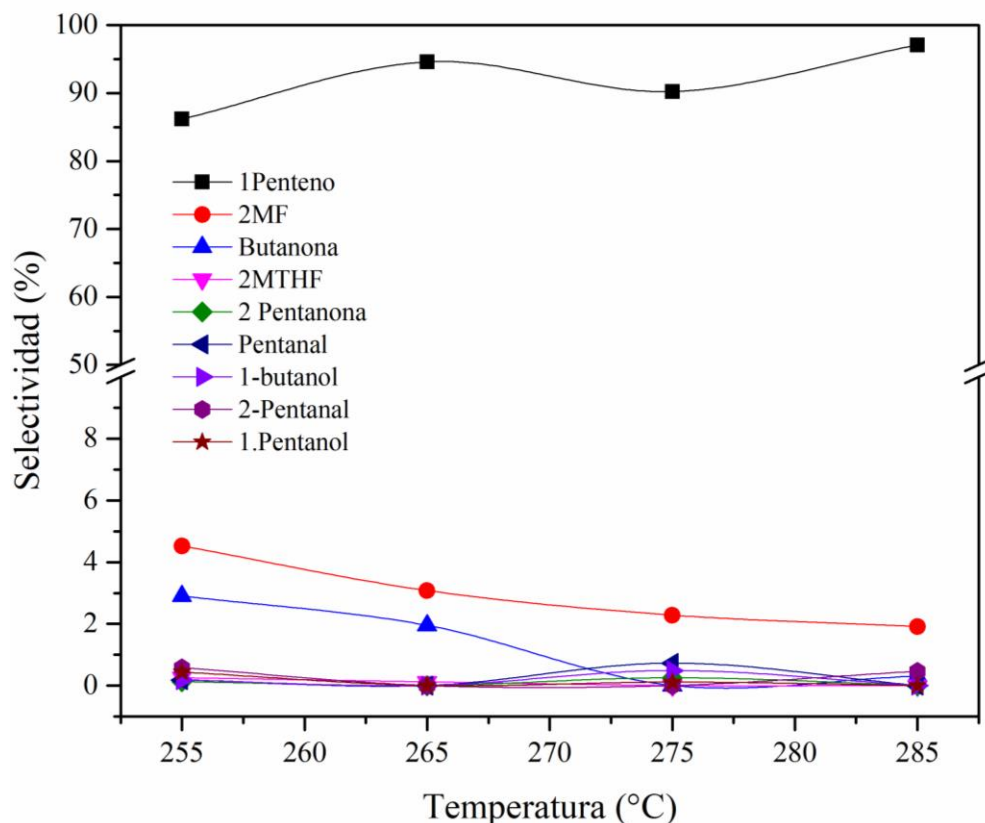


Figura 578. Selectividad de la hidrogenación del furfural usando 1%Pd-Fe/Al₂O₃ verde.

Por otro lado, en la Figura 59, se observa el cambio de selectividad con respecto a la temperatura para el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional, encontrando que a menor temperatura hay una mayor selectividad hacia alcohol furfuril, empezando alrededor del 32% a 255°C y disminuyendo hasta desaparecer a 275°C. La obtención del alcohol furfuril puede ser atribuido a la hidrogenación del grupo C=O del furfural [124]. Asimismo, la selectividad hacia 2MF aumenta a baja temperatura, empezando en 5% a 255°C disminuyendo gradualmente hasta llegar al 3% a 285°C. Además a la temperatura de 255°C se alcanza una selectividad hacia 1-penteno del 55%, la cual aumenta a medida que aumenta la temperatura hasta alcanzar una selectividad del 98% a 285°C.

A pesar de que el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde presentó mayor conversión en comparación al catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional, este último presenta una selectividad favorable entorno a la obtención de 1-penteno. Este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de algunos agentes fitoquímicos presentes en el catalizador verde identificados mediante FTIR que pueden bloquear pocos sitios activos evitando la saturación de hidrógeno para promover la ruptura del anillo furánico hasta aumentar la selectividad hacia productos de craqueo como el 1-penteno.

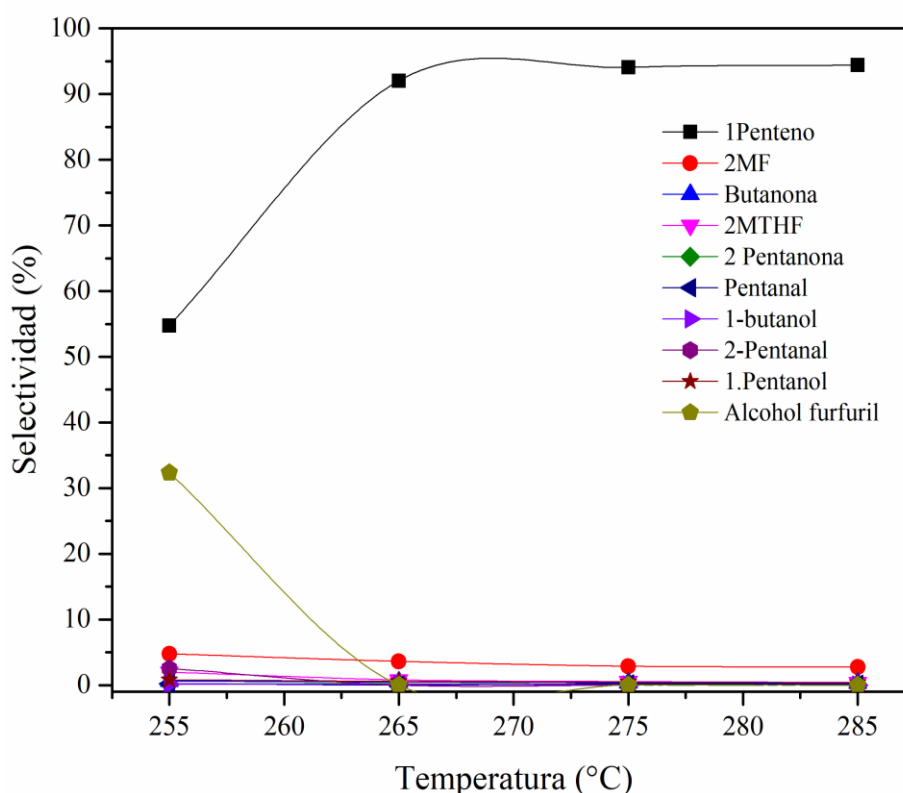


Figura 58. Selectividad de la hidrogenación del furfural usando 5%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional.

En la Figura 60, se observa el cambio de selectividad con respecto a la temperatura para el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional, encontrando que, la selectividad hacia 2-MF empieza en 2% a 255°C, y posteriormente aumenta a 4% 265°C para después disminuir alrededor del 1.5% a 285°C. Además a la temperatura de 255°C se alcanza una selectividad hacia 1-penteno del 93°C, la

cual aumente a medida que aumenta la temperatura hasta alcanzar una selectividad del 97% a 285°C. Hasta el momento el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ verde presenta la selectividad más alta del 97% a 280°C, mientras que el catalizador 1%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional presentó una selectividad del 93% a 280°C. Dicho comportamiento puede ser atribuido a una mejor dispersión del fase activa de la aleación bimetálica como resultado de la obtención de tamaños de cristalito promedios alrededor de 1 nm debido síntesis verde, lo cual se evidenció mediante el cálculo de tamaño de cristalito para el catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde a partir del análisis de XRD.

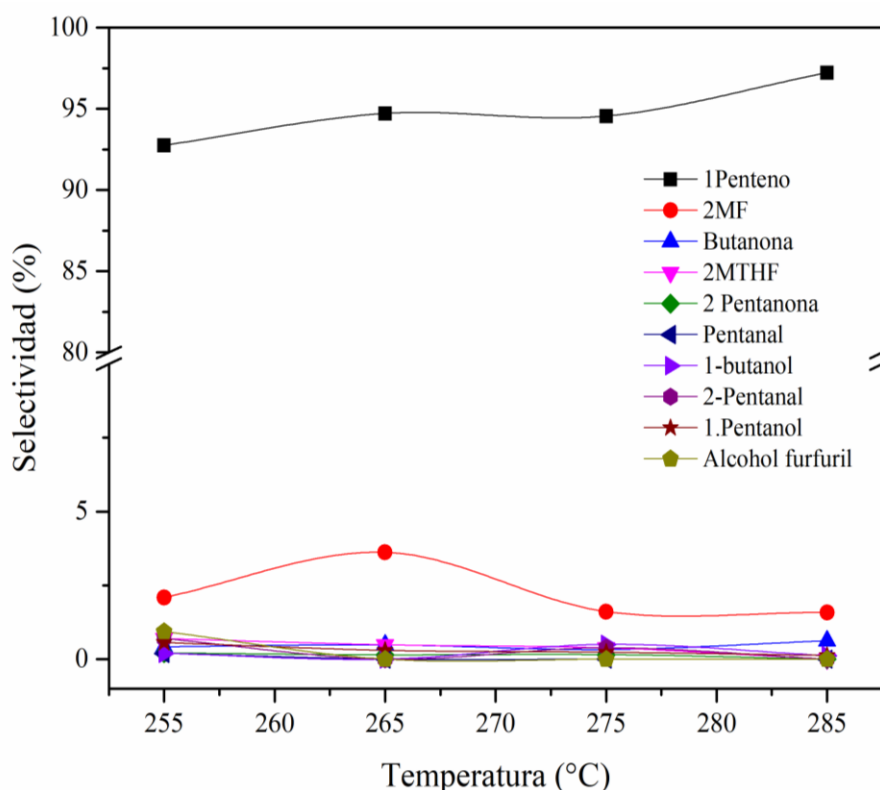


Figura 59. Selectividad de la hidrogenación del furfural usando 1%Pd-Fe/Al₂O₃ convencional.

En la Figura 61, se observa el cambio de selectividad con respecto a la temperatura para la alúmina, encontrando que, la selectividad hacia 2-MF empieza en 15% a 255°C, y disminuye gradualmente a hasta alcanzar una selectividad del 12% a 285°C. Además, se presentan selectividades superiores

al 2% para otros intermediarios de reacción como la butanona, la cual inicia con una selectividad del 13% a 255°C para después desaparecer a 265°C. Otro de los intermediarios identificados es el 2-pentanal con una selectividad inicial de a 255°C, seguidamente aumenta su selectividad hasta un 10% a 265°C para posteriormente desaparecer a 275°C. Es importante destacar que el soporte de Al_2O_3 a las temperaturas de 120, 170, 220 y 270 no presentó selectividad alguna hacia los productos de ruptura del anillo furánico, lo cual indica que un aumento de temperatura de reacción influye de manera directa con la ruptura del anillo. Este comportamiento puede atribuirse a la presencia de grupos OH provenientes de la superficie de la alúmina, además de su alta área superficial previamente encontrada mediante fisisorción de N_2 . Además, el aumento de la temperatura promueve la activación de la hidrogenólisis del C-O provocando la ruptura del anillo furánico favoreciendo la obtención de productos de craqueo como el pentanol y penteno [122].

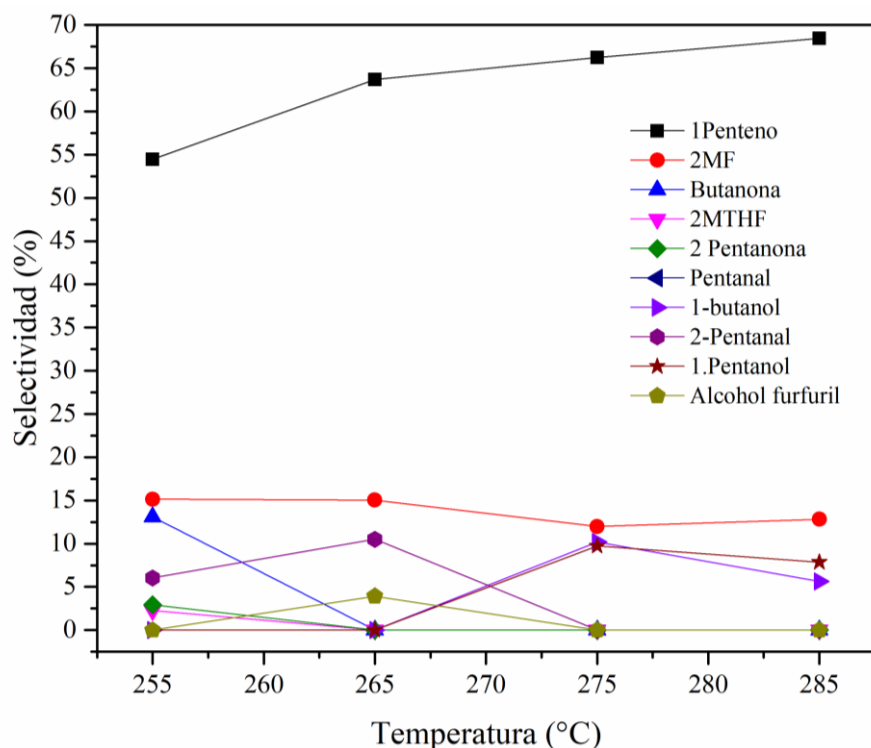


Figura 60. Selectividad de la hidrogenación del furfural usando Al_2O_3 .

Como se observó en los resultados obtenidos previamente para la selectividad de los catalizadores basados en Pd-Fe/Al₂O₃, se encuentra remarcado el aumento de selectividad hacia 1-penteno a medida que se aumenta la temperatura. Este comportamiento coincide con los resultados obtenidos en la investigación desarrollada por Biswas et al., en la cual llevan a cabo la hidrogenación del 2-MF empleando un catalizador de Ba/Cu/Cr, encontrando que la producción de 1-penteno se ve favorecida a temperaturas alrededor de los 250°C, debido a la saturación del anillo furánico como resultado de un exceso de hidrógeno, generando una posterior ruptura [51]. Además, todos los catalizadores empleados en la hidrogenación presentaron la obtención del 2-MTHF lo cual indica que la adsorción del furfural en la superficie se llevó de forma plana o paralela al catalizador, como se reportó anteriormente para la molécula de 2-MF [6]. Lo anterior, da como resultado la obtención de productos de ruptura del anillo a consecuencia de la reacción de hidrogenólisis del furfural.

A pesar de que el producto deseado era el 1-Pentanol, todos los catalizadores mostraron altas selectividades hacia el 1-Penteno. En ese sentido, una de las estrategias que se puede llevar a cabo es llevar a cabo la reacción de hidrogenación de furfural a temperaturas alrededor de los 200 a 220°C rango en el cual se ha reportado buenas selectividades hacia 1-Pentanol, ya que a temperaturas más altas se promueve la ruptura del enlace C-O provocando la pérdida del grupo OH del pentanol dando como resultado 1-Penteno [6].

Al comparar los datos de conversión y selectividad obtenidos en la reacción de hidrogenación de 2-MF y furfural con otros estudios de hidrogenación de de estas moléculas con otros tipos de catalizadores a diferentes condiciones y medios de reacción (Ver Tabla 7), es posible destacar que los catalizadores obtenidos mediante síntesis verde representan una opción viable en términos de temperaturas de calcinación y reducción, ya que a pesar de que para algunos estudios se obtienen conversión hasta del 100% y altas selectividades estos incurren en altas temperaturas de síntesis y altas presiones de operación.

En consecuencia, el uso del método de síntesis verde propicia la formación de aleaciones bimetálicas que pueden ser empleadas en reacciones de hidrogenación de moléculas plataforma para la obtención de productos de valor agregado.

Tabla 7. Comparación del catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde en las reacciones de hidrogenación de 2-MF y furfural con otros autores.

Autor	Catalizador	Método de síntesis	Temperatura de calcinación/reducción	Molécula	Presión (bar)	Temperatura de reacción(°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)
Zheng et al 2006 [119]	Cu/Zn/Al/Ca/Na	Coprecipitación	350°C/N.A.	Furfural	1	300	99.9	77.6, 2-MF
Biswas et al 2014 [51]	Cu/Cr/Ni/Zn/Fe	Coprecipitación	350°C/N.A.	Furfural	1	300	99.9	27.8, 2-pentanona
	Ba/Cu/Cr	Impregnación húmeda	N.A	2-MF	1	300	100.0	60, 2-pentanona
Villaverde et al 2013[121]	CuMgAl	Húmedad incipiente	N.A/400°C	Furfural	10	110	65.0	100, alcohol furfuril
Fulajtárova et al 2015 [122]	Pd-Cu/MgO	Coimpregnación	250°C/450°C	Furfural	6	110	100.0	98.7, alcohol furfuril
Dimas et al 2015 [6]	Pd-Fe/Al ₂ O ₃	Impregnación húmeda	650°C/450°C	2-MF	1	200	35.0	27.9 , 1-pentanol
Pino et al 2017 [123]	Pd-Fe/Al ₂ O ₃	Coimpregnación	500°C/250°C	Furfural	1	250	80.0	20, furano
	Pd-Fe/SiO ₂			Furfural	1	250	82.0	83, 2-MF
Weerachawanasak et al 2021 [124]	Ni-Cu/SiO ₂	Adsorción electroestática	350°C/N.A.	Furfural	20	100	94.0	64, alcohol furfuril
Presente estudio	Pd-Fe/Al ₂ O ₃	Verde	N.A/65°C	Furfural	1	285	81.0	85, 1-penteno
				2-MF	1	270	67.0	30, 2-MTHF

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES

5.2. Conclusiones de la primera etapa

- La incorporación de las nanopartículas ZnO en la matriz PPy fue confirmada por espectroscopia Raman.
- Las pruebas CV y Tafel (mediante la densidad de corriente intercambiada) mostraron que la matriz polimérica actúa como donante de electrones en el compuesto ZnO/PPy, mejorando la absorción de fotones y dando como resultado una alta respuesta fotocorriente en comparación con ZnO y PPy por separado. Además, los electrones excitados plasmónicos de PPy a ZnO, lo que redujo la diferencia de energía entre el nivel de energía orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de PPy como polímero donante y el nivel de energía orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de ZnO como un aceptante evitando la recombinación del par de electrones, favoreciendo la actividad catalítica de ZnO/PPy bajo luz visible.
- A través de la foto-oxidación de 5-HMF a temperaturas de 25, 35 y 40 °C, Se obtuvieron productos químicos de alto valor como: FDCA (ácido 2,5-furandicarboxílico), HMFCA (ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico), DFF (2,5-diformilfurano) y FFCA (ácido 5-formil-2-furancarboxílico). Los resultados, basados en los parámetros cinéticos calculados mediante la evaluación de los modelos propuestos de mecanismos de reacción serie-paralelo, demostraron que la foto-oxidación de 5-HMF en el catalizador

ZnO/PPy sigue una combinación de pasos-reversibles paralelos y pasos en serie-irreversibles bajo irradiación de luz visible. Además, el principal intermediario en la primera oxidación fue el HMFCa, debido al pH de trabajo de 7,8. La energía de activación del proceso reveló la formación de FFCA fue el paso de limitante de rapidez.

- Por medio de bombas moleculares catalíticas, calienta las reacciones de los mecanismos superficiales y su comportamiento cinético asociado es posible mejorar la conversión de HMF a FDCA.

5.3. **Conclusiones de la segunda etapa**

- Mediante HPLC fue posible detectar compuestos fenólicos como: los cuales se caracterizan por sus propiedades antioxidantes, que a su vez favorecen la reducción de las sales de Fe y Pd para la obtención de aleaciones metálicas.
- El uso de la relación molar 3:1 Pd-Fe en la síntesis de catalizadores bimetálicos mediante el empleo del método de síntesis verde empleando gobernadora como agente reductor, propicia la formación de la aleación bimetálica Pd-Fe.
- Se confirmó la obtención de la aleación bimetálica Pd-Fe mediante XRD y HRTEM, cuya fase cristalina encontrada fue Fe 0.037 Pd 0.963 correspondiente a la ficha PDF 03-065-6559.
- Mediante la reacción de hidrogenación de 2-MF y furfural empleando los catalizadores de 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ obtenidos mediante síntesis verde y convencional; es posible obtener productos de biorefinería como: 2-MTHF, 2-pentanona, butanona, pentanal, 1-butanol, 2-pentanall, 1-pentanol y 1-penteno.

- Se presume que la reducción en la actividad catalítica del catalizador 5%Pd-Fe/Al₂O₃ después de los 170°C en la reacción de hidrogenación de 2-MF se debe a la deposición de coque proveniente de la descarboxilación temprana del 2-MF.
- Las altas conversiones de furfural empleando los catalizadores 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde y convencional, son atribuidas a altas temperaturas de reacción (200 a 300°C) que favorecen la adsorción del furfural en la superficie del catalizador.
- Las altas temperaturas de reacción activan la hidrogenólisis del grupo C-O del anillo furánico provocando una alta selectividad hacia productos de ruptura de anillo como el 1-penteno.
- La formación de 2-MF y 2-MTHF a bajas temperaturas usando los catalizadores de 1-5%Pd-Fe/Al₂O₃ verde y convencional; indica que el furfural se adsorbe de manera planar a través de los grupos C=C del anillo furánico.
- Los catalizadores obtenidos mediante síntesis verde representan una opción viable en términos de temperatura de síntesis frente a catalizadores obtenidos por métodos convencionales; ya que a la máxima temperatura de síntesis empleada en la síntesis verde es de 110°C.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. Xia, S. Xu, H. Hu, J. An, and C. Li, "Efficient conversion of 5-hydroxymethylfurfural to high-value chemicals by chemo- and bio-catalysis," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 54, pp. 30875–30886, 2018.
- [2] L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, and S. Liu, "Recent advances in catalytic transformation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural into the innovative fuels and chemicals," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 74, no. February 2016, pp. 230–257, 2017.
- [3] A. F. J. Morales-leal, J. R. De, C. S. Maldonado, S. Wi, and L. B. Casabianca, "Graphical abstract SC," *"Applied Catal. B, Environ.*, 2018.
- [4] S. Xu *et al.*, "Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid Using O₂ and a Photocatalyst of Co-thioporphyrazine Bonded to g-C₃N₄," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 41, pp. 14775–14782, 2017.
- [5] X. Xiang, J. Cui, G. Ding, H. Zheng, Y. Zhu, and Y. Li, "One-Step Continuous Conversion of Fructose to 2,5-Dihydroxymethylfuran and 2,5-Dimethylfuran," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 9, pp. 4506–4510, 2016.
- [6] G. L. Dimas-rivera *et al.*, "Applied Catalysis A , General Bimetallic Pd-Fe supported on γ -Al₂O₃ catalyst used in the ring opening of 2-methylfuran to selective formation of alcohols," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 543, no. February, pp. 133–140, 2017.
- [7] A. F. Cann and J. C. Liao, "Pentanol isomer synthesis in engineered microorganisms," *Appl. Microbiol. Biotechnol. Vol.*, vol. 85, pp. 893–899, 2010.
- [8] S. S. Bes Monge, D. A. M. . Silva, and D. C. Bengoa, *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales*, no. 978-84-9-8637–5. 2016.

-
- [9] A. Batool, F. Kanwal, M. Imran, T. Jamil, and S. A. Siddiqi, "Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 23–24, pp. 2753–2758, 2012.
- [10] B. E. Castillo-Reyes *et al.*, "TiO₂/polypyrrole nanocomposites photoactive under visible light synthesized by heterophase polymerization in the presence of different surfactants," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 11, pp. 8211–8231, 2015.
- [11] D. A. González-Casamachin *et al.*, "Visible-light photocatalytic degradation of acid violet 7 dye in a continuous annular reactor using ZnO/PPy photocatalyst: Synthesis, characterization, mass transfer effect evaluation and kinetic analysis," *Chem. Eng. J.*, vol. 373, no. May, pp. 325–337, 2019.
- [12] L. Liu, H. Lou, and M. Chen, "Selective hydrogenation of furfural over Pt based and Pd based bimetallic catalysts supported on modified multiwalled carbon nanotubes (MWNT)," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 550, pp. 1–10, 2017.
- [13] P. Pati, S. McGinnis, and P. J. Vikesland, "Life Cycle Assessment of 'green' Nanoparticle Synthesis Methods," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 7, pp. 410–420, 2014.
- [14] A. T. Harris and Æ. R. Bali, "On the formation and extent of uptake of silver nanoparticles by live plants," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, pp. 691–695, 2008.
- [15] K. Mishra, N. Basavegowda, and Y. R. Lee, "Catalysis Science & Technology comparative approach †," *Catal. Sci. Technol.*, no. 5, pp. 2612–2621, 2015.
- [16] J. K. Sharma, M. S. Akhtar, S. Ameen, P. Srivastava, and G. Singh, "Green Synthesis of CuO Nanoparticles with Leaf Extract of *Calotropis gigantea* and its Dye-Sensitized Solar Cells Applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 632, pp. 321–325, 2015.
- [17] M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, and S. M. Sajadi, "Green synthesis of

- Cu / Al₂O₃ nanoparticles as efficient and recyclable catalyst for reduction of 2, 4-dinitrophenylhydrazine, Methylene blue and Congo red,” *Compos. Part B*, vol. 166, no. December 2018, pp. 112–119, 2019.
- [18] S. Arteaga and A. Andrade-cetto, “Larrea tridentata (Creosote bush), an abundant plant of Mexican and US-American deserts and its metabolite nordihydroguaiaretic acid,” *J. Ethnopharmacol.*, vol. 98, pp. 231–239, 2005.
- [19] S. Martins, C. N. Aguilar, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, “Bioactive compounds (phytoestrogens) recovery from Larrea tridentata leaves by solvents extraction,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 88, pp. 163–167, 2012.
- [20] “Bioenergy,” 2020. [Online]. Available: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/bioenergy>. [Accessed: 22-Feb-2021].
- [21] Z. Anwar, M. Gulfranz, and M. Irshad, “Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review,” *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 163–173, 2014.
- [22] G. W. Huber and A. Corma, “Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 38, pp. 7184–7201, 2007.
- [23] D. J. M. Hayes, *Biomass Composition and Its Relevance to Biorefining*, vol. #volume#. © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved., 2013.
- [24] N. H. Tran, J. R. Bartlett, G. S. K. Kannangara, A. S. Milev, H. Volk, and M. A. Wilson, “Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae,” *Fuel*, vol. 89, no. 2, pp. 265–274, 2010.
- [25] B. Wozniak, S. Tin, and J. G. De Vries, “Bio-based building blocks from 5-hydroxymethylfurfural via 1-hydroxyhexane-2,5-dione as intermediate,” *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 24, pp. 6024–6034, 2019.
- [26] M. Kabbour and R. Luque, *Furfural as a platform chemical: From production to applications*. Elsevier B.V., 2019.
- [27] M. M. Villaverde, “Desarrollo De Catalizadores Metálicos Eco-Compatibles Para La Hidrogenación Selectiva De Furfural Obtenido De Biomasa,” 2015.

- [28] G.-J. M. Gruter, L. Sipos, and M. Adrianus Dam, "Accelerating Research into Bio-Based FDCA-Polyesters by Using Small Scale Parallel Film Reactors," *Comb. Chem. High Throughput Screen.*, vol. 15, no. 2, pp. 180–188, 2011.
- [29] J.C. Bayón, "Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea," *Fundam. y Apl. la catálisis homogénea*, pp. 65–91, 2000.
- [30] H. CORMA, AVELINO Y GARCIA, "Catálisis | Investigación y Ciencia | Investigación y Ciencia," *Catálisis*, 2003. [Online]. Available: <https://www.investigacionyciencia.es/revistas/investigacion-y-ciencia/magnetoestrellas-351/catlisis-3805>. [Accessed: 08-Mar-2021].
- [31] Quimica. es, "Catálisis," 2021. [Online]. Available: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Cat%C3%A1lisis.html>. [Accessed: 08-Mar-2021].
- [32] J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, and J. H. Clark, *The Role of Heterogeneous Catalysis in the Biorefinery of the Future*, vol. #volume#. © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved., 2013.
- [33] B. Kamm, "Production of platform chemicals and synthesis gas from biomass," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 27, pp. 5056–5058, 2007.
- [34] A. R. Ferreira *et al.*, "Structural models of activated γ -alumina surfaces revisited: Thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from ab initio calculations," *Chem. Phys.*, vol. 423, pp. 62–72, 2013.
- [35] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. Litter, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea," *Procesos Av. oxidación para la Elimin. Contam.*, pp. 7–34, 2001.
- [36] M. O. Ansari, R. Kumar, S. Pervez Ansari, M. S. Abdel-Wahab Hassan, A. Alshahrie, and M. A. E. F. Barakat, *Nanocarbon aerogel composites*. Elsevier Ltd., 2018.
- [37] S. N. R. Inturi, T. Boningari, M. Suidan, and P. G. Smirniotis, "Flame aerosol synthesized Cr incorporated TiO₂ for visible light photodegradation of gas phase acetonitrile," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 1, pp. 231–242, 2014.

- [38] X. Q. Li, D. W. Elliott, and W. X. Zhang, "Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 111–122, 2006.
- [39] G. E. Hoag, J. B. Collins, J. L. Holcomb, J. R. Hoag, M. N. Nadagouda, and R. S. Varma, "Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 45, pp. 8671–8677, 2009.
- [40] A. Ebrahiminezhad, S. Taghizadeh, Y. Ghasemi, and A. Berenjian, "Green synthesized nanoclusters of ultra-small zero valent iron nanoparticles as a novel dye removing material," *Sci. Total Environ.*, vol. 621, pp. 1527–1532, 2018.
- [41] M. N. Nadagouda, A. B. Castle, R. C. Murdock, S. M. Hussain, and R. S. Varma, "In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols," *Green Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 114–12, 2010.
- [42] C. A. Sagaste *et al.*, "Creosote bush (*Larrea tridentata*) extract assessment as a green antioxidant for biodiesel," *Molecules*, vol. 24, no. 9, 2019.
- [43] H. Abou-Gazar, E. Bedir, S. Takamatsu, D. Ferreira, and I. A. Khan, "Antioxidant lignans from *Larrea tridentata*," *Phytochemistry*, vol. 65, no. 17, pp. 2499–2505, 2004.
- [44] J. Mierziak, K. Kostyn, and A. Kulma, "Flavonoids as important molecules of plant interactions with the environment," *Molecules*, vol. 19, no. 10, pp. 16240–16265, 2014.
- [45] S. N. R. Inturi, T. Boningari, M. Suidan, and P. G. Smirniotis, "Flame aerosol synthesized Cr incorporated TiO₂ for visible light photodegradation of gas phase acetonitrile," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 1, pp. 231–242, 2014.
- [46] V. M. Ovando-Medina *et al.*, "Composite of acicular rod-like ZnO nanoparticles and semiconducting polypyrrole photoactive under visible light irradiation for methylene blue dye photodegradation," *Colloid Polym.*

- Sci.*, vol. 293, no. 12, pp. 3459–3469, 2015.
- [47] S. S. Barkade *et al.*, “Ultrasound assisted miniemulsion polymerization for preparation of polypyrrole-zinc oxide (PPy/ZnO) functional latex for liquefied petroleum gas sensing,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 23, pp. 7704–7712, 2013.
- [48] F. Duan, Q. Zhang, D. Shi, and M. Chen, “Enhanced visible light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ via modification with polypyrrole,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 268, pp. 129–135, 2013.
- [49] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. B. Balbuena, and D. E. Resasco, “Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu / SiO₂ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 277, no. 1, pp. 1–13, 2011.
- [50] G. Ren, G. Wang, H. Mei, Y. Xu, and L. Huang, “Reaction Mechanism Investigation of Furfural Conversion to 2 - Methylfuran on Cu (111) Surface,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 703, no. 111, pp. 1–7, 2018.
- [51] P. Biswas, J. Lin, J. Kang, and V. V. Gulians, “Applied Catalysis A: General Vapor phase hydrogenation of 2-methylfuran over noble and base metal catalysts,” *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 475, pp. 379–385, 2014.
- [52] D. M. Alonso, G. Wettstein, and J. A. Dumesic, “Chem Soc Rev Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals w,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 24, pp. 8075–8098, 2012.
- [53] S. C. Patankar, G. D. Yadav, and J. Accepted, “acid using novel Pd-Cu / ZrO₂ catalyst and water as solvent Cascade engineered synthesis of γ -valerolactone , 1 , 4- pentanediol and 2-methyltetrahydrofuran from levulinic acid using novel Pd-Cu / ZrO₂ catalyst in water as solvent,” *ACS Sustain. Chem. Eng*, vol. 27, no. 6, pp. 2619–2630, 2015.
- [54] M. V. Martín, “(Universidad de Huelva),” 2014.
- [55] R. Bortolomeazzi, N. Sebastianutto, R. Toniolo, and A. Pizzariello, “Comparative evaluation of the antioxidant capacity of smoke flavouring phenols by crocin bleaching inhibition, DPPH radical scavenging and oxidation potential,” *Food Chem.*, vol. 100, no. 4, pp. 1481–1489, 2007.
- [56] A. Ugaz Lock and I. Díaz Tang, “Principios de las técnicas

- electroquímicas en estudios de procesos de corrosión,” *Rev. Química*, vol. 2, no. 1, pp. 23–31, 1988.
- [57] D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, vol. 53, no. 9. 2008.
- [58] M. Toledo, “Espectroscopia Raman | Instrumentación, introducción y principios,” *Mettler Toledo*. 2018.
- [59] J. G. Giuliani, T. E. Benavidez, G. M. Duran, E. Vinogradova, A. Rios, and C. D. Garcia, “Development and characterization of carbon based electrodes from pyrolyzed paper for biosensing applications,” *JEAC*, vol. 765, pp. 8–15, 2016.
- [60] D. Suarez Ospina and Y. Morales Hernández, “Principios básicos de la cromatografía líquida de alto rendimiento para la separación y análisis de mezclas,” *América Rev. Semilleros Form. Investig.*, vol. 4, 2018.
- [61] W. Lin and C. J. Murphy, “A Demonstration of Le Chatelier ’ s Principle on the Nanoscale,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 3, no. 10, pp. 1096–1102, 2017.
- [62] M. A. Ardagh, O. A. Abdelrahman, and P. J. Dauenhauer, “Catalysis Science & Technology,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, pp. 5058–5076, 2019.
- [63] T. M. Piqué and A. Vázquez, “Concreto y cemento: Investigación y desarrollo,” *Concreto y Cem. Investig. y Desarro.*, vol. 3, no. 2, pp. 62–71, 2012.
- [64] K. S. W. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982.
- [65] H. A. Calderón, “Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 13, no. 25, pp. 133–156, 2020.
- [66] E. D. Barriga-Castro, J. García, R. Mendoza-Reséndez, V. M. Prida, and C. Luna, “Pseudo-monocrystalline properties of cylindrical nanowires confinedly grown by electrodeposition in nanoporous alumina templates,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 23, pp. 13817–13826, 2017.
- [67] K. Ghule, A. V. Ghule, B. J. Chen, and Y. C. Ling, “Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial

- activity study," *Green Chem.*, vol. 8, no. 12, pp. 1034–1041, 2006.
- [68] A. J. Reddy *et al.*, "Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Combustion synthesis , characterization and Raman studies of ZnO nanopowders," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 81, no. 1, pp. 53–58, 2011.
- [69] J. Arjomandi, A. A. Shah, S. Bilal, H. Van Hoang, and R. Holze, "Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy In situ Raman and UV – vis spectroscopic studies of polypyrrole and poly (pyrrole-2 , 6-dimethyl- β -cyclodextrin)," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 78, no. 1, pp. 1–6, 2011.
- [70] K. Ghanbari and N. Hajheidari, "ZnO – Cu x O / polypyrrole nanocomposite modified electrode for simultaneous determination of ascorbic acid , dopamine , and uric acid," *Anal. Biochem.*, vol. 473, pp. 53–62, 2015.
- [71] S. Silvestri, C. Dias, V. Oliveira, J. M. T. B. Varejão, J. A. Labrincha, and D. Maria, "Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry Synthesis of PPy-ZnO composite used as photocatalyst for the degradation of diclofenac under simulated solar irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 375, no. February, pp. 261–269, 2019.
- [72] A. You, M. A. Y. Be, and I. In, "Electron – vibration coupling in semiconductor clusters studied by resonance Raman spectroscopy," *J. Chem. Phys.* 98, vol. 3463, no. July 1988, 1998.
- [73] V. M. Ovando-Medina *et al.*, "Composite of acicular rod-like ZnO nanoparticles and semiconducting polypyrrole photoactive under visible light irradiation for methylene blue dye photodegradation," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 293, no. 12, pp. 3459–3469, 2015.
- [74] W. Zhao, Y. Wang, Y. Yang, J. Tang, and Y. Yang, "Carbon spheres supported visible-light-driven CuO-BiVO₄heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 115–116, pp. 90–99, 2012.
- [75] L. Lu and L. Yu, "Understanding Low Bandgap Polymer PTB7 and

- Optimizing Polymer Solar Cells Based on It,” pp. 4413–4430, 2014.
- [76] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, and C. Richter, “Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale : an overview,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, pp. 1–15, 2002.
- [77] D. Robert and S. Malato, “Solar photocatalysis : a clean process for water detoxification,” *Sci. Total Environment*, vol. 291, pp. 85–97, 2002.
- [78] V. Augugliaro, V. Loddo, G. Palmisano, and L. Palmisano, “Kimya Bo”lu” mu” , Fen-Edebiyat Faku” ltesi, Afyon Kocatepe U” niversitesi, Ahmet Necdet Sezer Kampu” su” , 03200, Afyon, Turkey ‘ Schiavello-Grillone ’ Photocatalysis Group, Dipartimento di Energia, Ingegneria dell ’ Informazione e Modelli Matema,” pp. 456–461, 2013.
- [79] K. Li, B. Peng, and T. Peng, “Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Conversion to Solar Fuels,” *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 7485–7527, 2016.
- [80] H. Zhang *et al.*, “Enhancing the stability of copper chromite catalysts for the selective hydrogenation of furfural using ALD overcoating,” *J. Catal.*, vol. 317, pp. 284–292, 2014.
- [81] S. Siankevich *et al.*, “A novel platinum nanocatalyst for the oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic acid under mild conditions,” *J. Catal.*, vol. 315, pp. 67–74, 2014.
- [82] H. Ban, S. Chen, Y. Zhang, Y. Cheng, L. Wang, and X. Li, “Kinetics and Mechanism of Catalytic Oxidation of 5- Methylfurfural to 2 , 5- Furandicarboxylic Acid with Co / Mn / Br Catalyst,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 41, pp. 19009–19021, 2019.
- [83] Q. Wang, Y. Cheng, L. Wang, and X. Li, “Semicontinuous Studies on the Reaction Mechanism and Kinetics for the Liquid-Phase Oxidation of p - Xylene to Terephthalic Acid †,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 26, pp. 8980–8992, 2007.
- [84] J. Ma, H. Li, L. Chi, H. Chen, and C. Chen, “Chemosphere Changes in activation energy and kinetics of heat-activated persulfate oxidation of phenol in response to changes in pH and temperature,” *Chemosphere*,

- vol. 189, pp. 86–93, 2017.
- [85] S. Xu *et al.*, “Selective Oxidation of 5 - Hydroxymethylfurfural to 2 , 5 - Furandicarboxylic Acid Using O₂ and a Photocatalyst of Co - thioporphyrine Bonded to g - C₃N₄,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 41, pp. 14775–14782, 2017.
- [86] D. A. Links, “Green Chemistry Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient,” *Green Chem.*, vol. 13, no. 4, pp. 824–827, 2011.
- [87] I. Levine, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, vol. sixth edit. USA: McGraw-Hill Education, 2008.
- [88] F. J. Morales-leal *et al.*, “Applied Catalysis A , General Comparison between the catalytic and photocatalytic activities of Cu / Al₂O₃ and TiO₂ in the liquid – phase oxidation of methanol – ethanol mixtures : Development of a kinetic model for the preparation of catalyst,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 562, no. February, pp. 184–197, 2018.
- [89] S. E. Davis *et al.*, “Journal of Molecular Catalysis A : Chemical Kinetics and mechanism of 5-hydroxymethylfurfural oxidation and their implications for catalyst development,” *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 388–389, pp. 123–132, 2014.
- [90] C. Rice-Evans, “Implications of the mechanisms of action of tea polyphenols as antioxidants in vitro for chemoprevention in humans,” in *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 1999, vol. 220, no. 4, pp. 262–266.
- [91] M. Nasrollahzadeh and S. M. Sajadi, “Journal of Colloid and Interface Science Preparation of Pd / Fe₃O₄ nanoparticles by use of Euphorbia stracheyi Boiss root extract : A magnetically recoverable catalyst for one-pot reductive amination of aldehydes at room temperature Pd / Fe₃O₄ NPs,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 464, pp. 147–152, 2016.
- [92] R. S. Monteiro, L. C. Dieguez, and M. Schmal, “The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts,” *Catal. Today*, vol. 65, no. 1, pp. 77–89, 2001.

- [93] T. Wang, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, "Science of the Total Environment Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater," *Sci. Total Environ.*, vol. 466–467, pp. 210–213, 2014.
- [94] K. Mohan, B. Kumar, K. Siva, and P. Sreedhara, "Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using Terminalia chebula aqueous extract," *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 102, pp. 128–133, 2013.
- [95] M. Trueba and S. P. Trasatti, "γ-alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 17, pp. 3393–3403, 2005.
- [96] M. Nasrollahzadeh and S. M. Sajadi, "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Green synthesis of Pd / Fe₃O₄ nanoparticles using Euphorbia condylocarpa M . bieb root extract and their catalytic applications as magnetically recoverable and stable recyclable catalysts for the phosphine-fr," *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 396, pp. 31–39, 2015.
- [97] M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, and H. Liu, "Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres," *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1–3, pp. 1039–1050, 2010.
- [98] G. L. Dimas-Rivera, J. R. de la Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, J. A. de los Reyes Heredia, V. G. González, and T. Hernández, "Desorption of furfural from bimetallic pt-fe oxides/alumina catalysts," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 1, pp. 527–541, 2014.
- [99] C. Solis, J. Rivera, D. Rosa, C. J. Lucio-ortiz, J. S. Valente, and M. J. Castaldi, "Synthesis and characterization of functionalized alumina catalysts with thiol and sulfonic groups and their performance in producing 5-hydroxymethylfurfural from fructose," *Fuel*, vol. 198, pp. 134–144, 2017.
- [100] Y. Zhang, Æ. H. Liang, and Æ. C. Yu, "Macroporous alumina monoliths prepared by filling polymer foams with alumina hydrosols," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 931–938, 2009.

- [101] Y. Jiraskova, J. Bursik, A. Zemanova, J. Cizek, and P. Hruska, "ScienceDirect Effect of hydrogen on Fe and Pd alloying and physical properties," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 10, no. 42, pp. 1–17, 2017.
- [102] F. Xiao, T. Fukuda, and T. Kakeshita, "On the physical nature of high reversible strain in Fe – Pd single crystals exhibiting lattice softening," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 11, pp. 4044–4052, 2013.
- [103] N. Lingaiah, P. S. Sai Prasad, P. Kanta Rao, F. J. Berry, and L. E. Smart, "Structure and activity of microwave irradiated silica supported Pd-Fe bimetallic catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene," *Catal. Commun.*, vol. 3, no. 9, pp. 391–397, 2002.
- [104] N. S. Babu, N. Lingaiah, J. V. Kumar, and P. S. S. Prasad, "Studies on alumina supported Pd-Fe bimetallic catalysts prepared by deposition-precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 367, no. 1–2, pp. 70–76, 2009.
- [105] O. Napd *et al.*, "Synthesis and crystal structure of the palladium," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 2007, pp. 1566–1574, 2020.
- [106] W. S. Lamme *et al.*, "Origin and prevention of broad particle size distributions in carbon-supported palladium catalysts prepared by liquid-phase reduction," *J. Catal.*, vol. 375, pp. 448–455, 2019.
- [107] H. Li, Z. Zhu, H. Li, P. Li, and X. Zhou, "Journal of Colloid and Interface Science Recyclable hollow Pd – Fe nanospheric catalyst for Sonogashira-, Heck-, and Ullmann-type coupling reactions of aryl halide in aqueous media," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 349, no. 2, pp. 613–619, 2010.
- [108] I. F. Khalilov, I. R. Ilyasov, A. V. Gerasimova, A. A. Lamberov, A. S. Bikmurzin, and V. M. Shatilov, "Effect of promotion with cobalt or zinc on the hydrogenating and oligomerizing activities of the Pd/Al₂O₃ catalyst in the hydrogenation of the BTX fraction," *Catal. Ind.*, vol. 5, no. 4, pp. 318–326, 2013.
- [109] E. S. Lokteva *et al.*, "Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol on Pd-Fe Catalysts on Mesoporous ZrO₂SiO₂ Support," *Molecules*, vol. 26, no. 1, 2020.

- [110] G. Lieltz, M. Nimz, J. Völter, K. Lätzar, and L. Gucci, "Double promotion of palladium/silica catalysts by iron and magnesium oxide in the synthesis of methanol from carbon monoxide and hydrogen," *Appl. Catal.*, vol. 45, no. 1, pp. 71–83, 1988.
- [111] F. J. Berry, L. E. Smart, P. S. Sai Prasad, N. Lingaiah, and P. Kanta Rao, "Microwave heating during catalyst preparation: Influence on the hydrodechlorination activity of alumina-supported palladium-iron bimetallic catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 204, no. 2, pp. 191–201, 2000.
- [112] A. Guerrero-Ruiz, A. Sepúlveda-Escribano, and I. Rodríguez-Ramos, "Carbon-supported bimetallic catalysts containing iron. II. Catalytic behaviour in benzene hydrogenation and thiophene hydrodesulphurization," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 81, no. 1, pp. 101–112, 1992.
- [113] L. M. Kustov *et al.*, "Novel Fe-Pd/SiO₂ catalytic materials for degradation of chlorinated organic compounds in water," *Pure Appl. Chem.*, vol. 86, no. 7, pp. 1141–1158, 2014.
- [114] J. K. Kim, J. K. Lee, K. H. Kang, J. C. Song, and I. K. Song, "Selective cleavage of C-O bond in benzyl phenyl ether to aromatics over Pd-Fe bimetallic catalyst supported on ordered mesoporous carbon," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 498, pp. 142–149, 2015.
- [115] M. A. Ermakova and D. Y. Ermakov, "Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition," in *Catalysis Today*, 2002, vol. 77, no. 3, pp. 225–235.
- [116] G. Biehl and T. B. Flanagan, "Anomalous lattice parameters and hydrogen solubilities in dilute PdFe alloys," *Solid State Commun.*, vol. 28, no. 9, pp. 751–755, 1978.
- [117] Y. Pan *et al.*, "Carbon supported Palladium-Iron nanoparticles with uniform alloy structure as methanol-tolerant electrocatalyst for oxygen reduction reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 2993–3000, 2012.
- [118] H. Y. Zheng *et al.*, "Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran," *J. Mol. Catal. A*

- Chem.*, vol. 246, no. 1–2, pp. 18–23, 2006.
- [119] V. Vorotnikov, G. Mpourmpakis, and D. G. Vlachos, “DFT study of furfural conversion to furan, furfuryl alcohol, and 2-methylfuran on Pd(111),” *ACS Catal.*, vol. 2, no. 12, pp. 2496–2504, 2012.
- [120] N. Pino, S. Sitthisa, Q. Tan, T. Souza, D. López, and D. E. Resasco, “Structure, activity, and selectivity of bimetallic Pd-Fe/SiO₂ and Pd-Fe/Γ-Al₂O₃ catalysts for the conversion of furfural,” *J. Catal.*, vol. 350, no. April 2019, pp. 30–40, 2017.
- [121] D. Liu *et al.*, “Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde,” *J. Catal.*, vol. 299, pp. 336–345, 2013.
- [122] S. Srivastava, P. Mohanty, J. K. Parikh, A. K. Dalai, S. S. Amritphale, and A. K. Khare, “Cr-free Co-Cu/SBA-15 catalysts for hydrogenation of biomass-derived α-, β-unsaturated aldehyde to alcohol,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 36, no. 7, pp. 933–942, 2015.
- [123] N. Pino, S. Sitthisa, Q. Tan, T. Souza, D. López, and D. E. Resasco, “Structure, activity, and selectivity of bimetallic Pd-Fe/SiO₂ and Pd-Fe/Γ-Al₂O₃ catalysts for the conversion of furfural,” *J. Catal.*, vol. 350, pp. 30–40, 2017.
- [124] P. GALLEZOT and D. RICHARD, “Selective Hydrogenation of α,β-Unsaturated Aldehydes,” *Catal. Rev.*, vol. 40, no. 1–2, pp. 81–126, Feb. 1998.